

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09/403557

MULTICOMPONENT MIXTURES WHICH HAVE IMPROVED WATERPROOFNESS AND
CAN BE SHAPED

Wolfgang Ritter et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. OCTOBER 2000
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

INTERNATIONAL PATENT OFFICE
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY
 International patent published on
 the basis of the Patent Cooperation Treaty (PCT)
INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 96/37544 A1

International Patent Classification ⁶ :	C 08 K 3/34 C 08 L 31/04
International Filing No.:	PCT/EP96/02110
International Filing Date:	May 17, 1996
International Publication Date:	November 28, 1996
Priority	
Date:	May 26, 1995
Country:	Germany
No.:	195 18 802.0

**MULTI-COMPONENT MIXTURES WHICH HAVE IMPROVED WATERPROOFNESS
AND CAN BE SHAPED**

[Formgebend Verarbeitbare Mehrstoffgemische mit Verbesserter Wasserfestigkeit]

Applicant:	Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien [DE/DE]
Inventors:	Wolfgang Ritter et al.
Designated States:	European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
Published:	
With international search report.	
Before the period permitted for modifications of the claims. Publication will be repeated if modifications are submitted.	

FOR INFORMATION ONLY

Codes for the identification of PCT contract states on the cover sheets of the documents that publish the international applications in accordance with the PCT.

AM	Armenia	MR	Mauritania
AT	Austria	MW	Malawi
AU	Australia	MX	Mexico
BB	Barbados	NE	Niger
BE	Belgium	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	NO	Norway
BG	Bulgaria	NZ	New Zealand
BJ	Benin	PL	Poland
BR	Brazil	PT	Portugal
BY	Belarus	RO	Romania
CA	Canada	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	SD	Sudan
CG	Congo	SE	Sweden
CH	Switzerland	SG	Singapore
CI	Côte d'Ivoire	SI	Slovenia
CM	Cameroon	SK	Slovakia
CN	China	SN	Senegal
CS	Czechoslovakia	SZ	Swaziland
CZ	Czech Republic	TD	Chad
DE	Germany	TG	Togo
DK	Denmark	TJ	Tajikistan
EE	Estonia	TT	Trinidad and Tobago
ES	Spain	UA	Ukraine
FI	Finland	UG	Uganda
FR	France	US	United States of America
GA	Gabon	UZ	Uzbekistan
GB	United Kingdom	VN	Vietnam
GE	Georgia		
GN	Guinea		
GR	Greece		
HU	Hungary		
IE	Ireland		
IT	Italy		
JP	Japan		
KE	Kenya		
KG	Kyrgyzstan		
KP	Democratic People's Republic of Korea		
KR	Republic of Korea		
KZ	Kazakhstan		
LI	Liechtenstein		
LK	Sri Lanka		
LR	Liberia		
LT	Lithuania		
LU	Luxembourg		
LV	Latvia		
MC	Monaco		
MD	Republic of Moldavia		
MG	Madagascar		
ML	Mali		
MN	Mongolia		

The invention concerns the area of polymer-based multicomponent mixtures containing inorganic fillers, which are characterized by a biodegradability of the polymer component(s) with simultaneously increased waterproofness of the multicomponent mixture. Specifically, the teaching of the invention concerns the method for the production of such polymer blends by means of a reactive extrusion of mixtures of the organic polymer component(s) and inorganic silicate-based compounds, the use of this method to obtain valuable product mixtures of the indicated type with increased waterproofness, and the molded articles obtained from such valuable product mixtures.

The polyvinyl acetate, the polyvinyl alcohol on which it is based, and the corresponding copolymers or partially saponified polyvinyl acetates have, as is known, the special position of fundamental biodegradability, within the framework of the course of biological processes. Reference is made, only by way of example, to the following relevant state of the art in the literature: H. Kastien et al., "The quantitative microbiological degradation of synthetic paint resins and polymer dispersions," in *farbe + lack* [colorants and Paints], 7/1992, 505 to 508 and the literature cited there.

Furthermore, it is known that for a large number of application purposes, polymer blends, mixed with finely divided inorganic fillers, can exhibit interesting product characteristics. Substance mixtures of this type, heated to the softening or melting points of the individual polymer components, can be processed so they can be shaped. By means of the subsequent cooling to ambient temperature, the shaping produced is stabilized. As a rule, the softened or melted and subsequently cooled polymer component completely covers the inorganic, finely divided filler. Important characteristics, for example, the waterproofness of such a multicomponent material, are thus primarily determined by the polymer component. The finely divided inorganic filler has an effect on other characteristics of the multicomponent material, for example, on its rigidity, density, transparency, and the like.

The waterproofness of polymer-based materials based on polyvinyl acetate is given to a certain extent, but limited thereby as a result of the chemical nature of the polymer components. The ester groups of the polymer are subject to hydrolysis with the action of the water. The acetic acid, yielded as a hydrolysis product, is enabled for the catalysis of another ester splitting. The polymer component yielded with such a hydrolytic attack is characterized by its increasing content of free hydroxyl groups--by corresponding units of the polyvinyl alcohol in the polymer chain-- and is correspondingly, increasingly hydrophilic. The result is found in the limitations in the waterproofness of polyvinyl acetate-based polymers, which are known in technical circles.

* [Numbers in margin indicate pagination in the original document.]

There is a large number of technical or chemical approaches to increasing the waterproofness of a polymer material, based on esters of the polyvinyl alcohol. Reference is made, by way of example only, to the known copolymer types, which in addition to vinyl acetate units, contain components in the polymer chain in which the vinyl alcohol is esterified with comparatively long-chain and hydrophobic alcohols containing, for example, 12 to 18 C atoms. Here, a substantial reinforcement of the waterproofness of the polymer component can be established, but this can be accompanied by an impairment of the biodegradability of such a mixed ester.

The teaching of the invention, described below, is based on a task formulation which differs completely from the previous solution approaches to an improvement in the waterproofness of polymer compounds based on polyvinyl acetate. The teaching of the invention is based on the surprising determination that by a purposeful production of the inorganic filter-containing polymer blend, with the simultaneous reaction of at least one fraction of selected and jointly used inorganic fillers and perhaps also a fraction of the polymer component, a mixed product can be obtained which retains the characteristic substance qualities of valuable product mixtures encountered here, but at the same time, has an increased waterproofness with the introduction of water or moisture. /3

Object of the invention

The object of the invention is, accordingly, in a first embodiment, a method for the production of a multicomponent mixture that is based on polyvinyl acetate, is solid at room temperature, and can be processed and shaped at elevated temperatures and that can also contain, in part, vinyl alcohol components in the polymer molecule and is present, in intimate mixing, with an inorganic filler or filler mixture which is, at least in part, water-insoluble.

In accordance with the invention, this method is characterized in that, to obtain a multicomponent mixture with increased waterproofness, a flowable mixture of polyvinyl acetate and alkali silicate, which is, at least in part, water-soluble (below designated as "water glass" for the sake of simplicity) and which contains limited quantities of water, is intimately mixed at an elevated temperature and under the action of strong shear forces; the water glass present is converted, at least in part, into water-insoluble silicate compounds; and the water fractions which are also used as the auxiliary phase are, at least in part, removed from the multicomponent mixture. In an important embodiment of the teaching of the invention, calcium ion-supplying aggregate substances are added to the limited quantities of the water-containing mixture of polyvinyl acetate and water glass. Water-insoluble calcium silicates are then formed here by an in situ reaction, under the process conditions indicated individually below. The mixing of the

used substances and their in situ reaction preferably takes place by treating the multicomponent mixture in a heated extruder.

/4

The object of the invention, in other embodiments, refers to the use of this method to produce biologically compatible and, with reference to their organic portion, biodegradable molded articles with increased waterproofness and the correspondingly shaped molded articles as such.

Finally, the object of the invention is the modification of the previously defined method in such a way that the production of the multicomponent mixture with increased waterproofness is undertaken in the presence of thermoplastic starch as an additional mixture component. The thermoplastic starch can be worked into the multicomponent as a valuable product, separately and previously formed and/or also produced by means of an in situ formation, and can be preferably distributed, at least to a large extent, homogeneously therein. In this modification, the theory of the invention finally also comprises the multicomponent mixtures containing the corresponding thermoplastic starch, and molded articles produced therefrom.

Details of the teaching of the invention

The core of the theory of the invention describes the production of a polymer blend, consisting of an organic polymer, based on polyvinyl acetate and inorganic compounds based on silicate. The production of this polymer takes place by means of a reactive extrusion in which the individual mixture components of the multicomponent mixture are not only intensively mixed physically with one another; with this method, chemical reactions are simultaneously triggered between the components of the multicomponent mixture. In particular, polyvinyl acetate and basic water glass are mixed with one another in an important partial reaction during the mixing process. Under the influence of the strongly basic aqueous alkali silicate component, a partial saponification of the polyvinyl acetate takes place. Corresponding vinyl alcohol units are formed on the polymer, together with acetic acid, which, as is known, represents a precipitation agent for water-soluble silicates. By the precipitation of the silicate, it becomes water-insoluble and thus increases the water resistance of the blend.

For the reinforcement and control of the silicate precipitation, additional calcium ion-supplying components are admixed with the multicomponent mixture; they then simultaneously react, by an in situ reaction, to form the corresponding water-insoluble calcium silicates. In this way, another improvement in the water resistance of the multicomponent mixture can be brought about.

The teaching of the invention thereby provides for the coupling and combining of the mechanical process of the substance mixture with the development of the chemical reaction(s) in such a way that in the finished solid product, spatial correlations of organic and water-insoluble

/5

inorganic components are formed which ensure an increased protective effect of these water-insoluble mixture fractions against the entry of water, without in this way endangering the long-term degradability of the polymer component based on vinyl acetate and/or vinyl alcohol. Specifically, the following is valid here:

The mixture components of the multicomponent mixture in accordance with the invention:

The organic polymer component is polyvinyl acetate, which is used in an important embodiment, at least in part, as an aqueous polyvinyl acetate dispersion or emulsion. It may be expedient to use additional solid polyvinyl acetate powder together with such an aqueous supply form. The thought that takes precedence here is of being able to predetermine and, in particular, to limit the amount of aqueous phase to be introduced as a whole into the multicomponent mixture to be processed--in this regard, see below.

The inorganic main component, to be used jointly in accordance with the invention, is an alkali silicate, which is, at least in part, water-insoluble. The use of corresponding water-soluble sodium silicate compounds is preferred here; they are also known as "water glasses" in general language usage. Sodium silicates of the type affected here are characterized by their so-called modulus values--that is, by the molar ratio of silicon dioxide to alkali oxide, in particular, sodium oxide. In particular, corresponding water glasses from the area of detergent chemistry are suitable here. For use in accordance with the invention, their modulus values ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio) are also, as a rule, in the range of 0.8 to 4 and preferably in the range of 1.5 to 3.0. Sodium water glasses with modulus values in the range of 1.7 to 2.5 or 2.7 can be particularly expedient. For example, the sodium water glass product sold by the applicant under the tradename "Portil A," with a modulus of approximately 2, is suitable.

In the preferred embodiment, the water glass component is brought into the method as a solid powder.

For the triggering and ensuring of the chemical reaction which is desired in accordance with the invention, during the intensive mixing of the components, a limited quantity of flowable aqueous phase is required in the mixture material. As already indicated, it is particularly simple to bring this intermediately required reactant into the reaction mixture in the form of the aqueous polyvinyl acetate preparation. During the mixing in the aqueous phase, the water glass powder is dissolved and produces a strongly basic medium, wherein an at least partial saponification of the polyvinyl acetate is brought about. As is known, the acetic acid thereby formed acts as a precipitating agent for silicates; the soluble water glass is converted into water-insoluble oligo- or polysilicate structures--in particular, into the so-called three-dimensional Q_4 structures. The water used as an auxiliary liquid during the mixing and in the chemical reaction which takes

place in situ can, in the end, be removed from the valuable product mixture. This will be discussed in detail below.

Depending on the mixing ratios used for polyvinyl acetate, on the one hand, and water glass, on the other hand, and the process conditions selected individually, it may be desirable to additionally strengthen the formation and precipitation of insoluble silicate compounds. In this regard, the teaching of the invention provides the additional joint use of calcium ion-supplying mixture components. One can take into consideration here both calcium salts, in particular inorganic acids, such as calcium chloride, calcium sulfate, and/or calcium carbonate, but, of course, above all, calcium oxide and/or calcium hydroxide also. The strengthened precipitation of water-insoluble silicate compounds, connected with the addition of these co-reactants, leads to a further improvement of the water resistance of the finished multicomponent mixture.

/7

The processing or method conditions:

In the preferred embodiment, the method of the invention provides for the continuous simultaneous combining of mixing and desired chemical reaction by treating the multicomponent mixture in an extruder. In particular, heated extruders, which are, in fact, known, are thereby used; they make possible a controlled heating of the mixture material by regulation of the maximum product temperatures in the extruder, by the introduction of the high mechanical mixing energy, on the one hand, and by the additional heating from the outside, on the other hand. It is thereby preferred that the work be carried out with material temperatures in the end phase of the treatment in the extruder in the range of 100°C, and in particular, slightly above 100°C. In this way, it is possible to remove the water fractions to be discharged from the mixture material as vapor in the end stage of the extruder treatment, wherein here, in a known manner, the work is carried out, in particular, with the use of a vacuum in the end phase of the extruder treatment. With the use of intensive shear forces in the movement of the multicomponent mixture through the extruder, not only the desired physical mixing of the organic and inorganic components takes place with one another; simultaneously, the development of the desired chemical reactions which take place in situ is favored and an optimized distribution of the water-resistant, precipitated, water-insoluble silicate layers in the mixture material is thereby obviously ensured. This is obviously the decisive difference, in comparison to the simple mixing of a polymer based on polyvinyl acetate and a corresponding inorganic insoluble filler, in the absence of the simultaneous chemical reaction developments, which are essential in accordance with the invention.

The mixed multicomponent mixture which is removed from the extruder and reacted in situ can be supplied, as such, directly to a subsequent shaping processing. In this way, it is

possible to produce, for example, corresponding plant bowls or pots with a sufficient service life for the growing of plants in the ground that are to be watered on a regular basis. However, there are also other diversified application purposes which can be taken into consideration, in which there are comparable requirements for a correspondingly shaped solid product.

/8

In accordance with the invention it is, however, just as possible for the primary mixture material from the extruder to be cooled, again, as such, for example, after the extrudate strands have first been comminuted, for example, by impact granulation into granules. These granules can be heated again in a secondary step and then conducted to the further shaping processing. In connection with this embodiment, it has proved to be advantageous to regulate the mixing ratios of the water glass component, on the one hand, and the calcium ion-supplying additives, on the other hand. This will be discussed below.

The extrusion method takes place in a known manner: it may be expedient to place the solid fractions and the aqueous mixture fraction separately in the extruder. Aqueous polyvinyl acetate dispersions with solid or water fractions in the range of approximately 50 wt% may be particularly suitable liquid mixture components here. In commercial aqueous polyvinyl acetate dispersions, the content of the organic component is frequently at higher values. Here, the desired concentration of the polyvinyl acetate component can be established by the simple addition of water. This ensures, in particular, that the corresponding dispersions are not too viscous. They can then be transported in a simple manner, for example, by a gear pump.

The dry mixture components can be placed in the extruder as such, perhaps as primarily produced preliminary mixtures also. In particular, it may be expedient to mix the powdered water glass with the calcium ion-supplying solid components before the feeding of these solid fractions into the extruder takes place. The production of the blends then takes place, for example, in synchronous multiscrew extruders with an unheated entry zone, into which the solid and liquid components are preferably metered in at various points. For example, the metering of the mixture of water glass and calcium can take place first. At the same point, powdered polyvinyl acetate, which is perhaps jointly used also, can be metered in. After this, preferably right after this, the liquid dispersion of the polyvinyl acetate is introduced into the extruder--preferably from above--via a valve. Here too, the addition can be regulated with the use of a gear pump, so as to ensure a constant liquid metering even with changing counterpressure.

/9

The subsequent mixing line provides for a homogeneous, thorough mixing of the solid and liquid phases. In order to ensure a parallel heating of the mixture, the extruder is heated externally. In the first heating section, as a rule, comparatively moderate heating temperatures are selected which can be, for example, in the range of 60°C. In the second half of the extruder, the desired reaction of the components, together with the thorough mixing of the polyvinyl acetate, present in melted form, and the inorganic component takes place. The introduction of energy

takes place both through the external heating as well as through the intensive mechanical processing of the multicomponent material by the kneading elements. The temperature of the heating medium in the second half of the extruder lies, as a rule, at temperatures above 100°C, for example, in the range of approximately 110°C. The water present in the blend can be suctioned off here from the multicomponent mixture, for example, via a connection, with the aid of a vacuum pump. The thermoplastic material is then discharged through a perforated disk, wherein in a known manner, influence can be exerted on the special shaping of the extrudate strands. The extruded material is primarily yielded in the form of flexible strips which solidify slowly upon cooling. As already indicated, they can be comminuted in a known manner by impact granulation or also after the solidification.

The mixture ratios of the components of the multicomponent mixture to be worked up:

Polyvinyl acetate and water glass are usually used, in accordance with the invention, in quantitative ratios of 70:30 to 30:70, and preferably up to 40:60. The numerical values mentioned here refer to weight fractions of the mixture components as solids. Particularly preferred mixture ratios of polyvinyl acetate:water glass can be in the range of 60:40 to 50:50.

The water content of the multicomponent mixture used in the extruder clearly lies, as a rule, below 50 wt%--wt%, with reference to the multicomponent mixture of the nonaqueous mixture components. Suitable water contents lie, for example, in the range of approximately 5 to 30 wt% and in particular, in the range of approximately 8 to 25 wt%. It is particularly suitable if water contents can be in the range of approximately 12 to 20 wt%.

If calcium-supplying components are also used in the substance mixtures, in accordance with the invention, then they are preferably made available in such quantities that, in the water glass, an exchange at least 10% of the alkali metal ions under consideration for calcium ions is possible. For this development, larger quantities of the calcium ion-supplying components are preferred, so that exchange values of the alkali metal for calcium in the range of at least 35% and especially of at least 50% are preferred. The last-mentioned value of 50% represents an exchange of half the alkali content for calcium. Corresponding mixture ratios can be important, particularly if the more extensive processing of the reacted mixture material provides for the reextrusion and subsequent shaping process in separate work steps. In important embodiments, however, the calcium ion-supplying components are used in quantities which ensure the exchange of the alkali metal for calcium above 50% to 100%. Important ranges for mixture ratios of water glass and calcium-supplying components are thus in the range of 10 to 100% and in particular, in the range of 35 to 85% of the theoretically possible exchange capacity.

The processing of the multicomponent mixtures, with the simultaneous in situ formation of the water-insoluble silicates or silicate salts, in the temperature range of, for example, 60 to

110°C, requires, as a rule, a residence time of the multicomponent mixtures, under reaction conditions, of up to 10 minutes. Clearly shorter reaction times--for example, those in the range of approximately 1 to 5 minutes--can be sufficient and are preferred. Specifically, influence can be exerted here on the desired extent of the course of the reaction and the material mixing by the knowledge of mixing intensity control known to the specialist, on the one hand, and the material temperature, on the other hand.

/11

Modification and further development of the teaching of the invention

In one modification, the invention combines the previously described technical teaching with previous knowledge from the area of thermoplastically processable valuable products of a biological origin. In this embodiment, the joint use of thermoplasticized starch--below, designated as "TPS" for the sake of simplicity--is provided for as an additional mixture component in the valuable product mixture, in accordance with the invention. This embodiment opens up the possibility of being able to adjust the biodegradability of the individual substance mixtures and/or to modify other important characteristics of the solid mixtures. As is known, TPS is easily degraded as a natural product by many bacteria and fungi. The greater the portion of TPS in the multicomponent mixture in accordance with the invention, the more readily and easily is it possible to correspondingly degrade the pertinent blend. The relevant state of the art literature will be discussed only briefly below:

The development of TPS as a high-molecular polymer compound of natural origin is based on the knowledge that native starch can be converted to thermoplastic material, together with limited quantities of water and/or additional auxiliaries, by a thermomechanical digestion; the processing of this thermoplastic material is possible in a conventional manner, for example, by the injection molding method. The thermomechanical digestion, using elevated temperatures and pressures, is possible thereby, in particular, in conventional extruders which are upstream from the shaping processing step. From the extensive literature, reference is made here to the publication, R. F. T. Stepto et al., *Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water*, CHIMIA 41 (1987), No. 3, 76-81, and the literature cited there. Suitable low-molecular thermoplasticizing auxiliaries are, in particular, lower polyfunctional alcohols such as ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, 1,3-butanediol, diglyceride, corresponding ethers, but also compounds such as dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, dimethylurea, dimethylacetamide, and the corresponding monomethyl derivatives.

/12

More extensive proposals of the state of the art deal with the attempt to combine thermoplasticized starch of the type described with synthetically obtained water-resistant polymer compounds in such a way that the hydrophilic polymer compound based on starch exhibits an increased resistance with respect to hydrophilic solvents, but nevertheless, substantial

fractions of the material--or of the molded articles produced therefrom--are formed by the TPS. From the relevant literature, for example, reference is made to the PCT-WO 90/01 043. This document describes the coating of hydrophilic polymers, such as starch, with selected aliphatic polyesters, which are in turn degradable, particularly by bacteria or fungi.

Another way--however, with the same goal--is described by EP-A 327 505. Here, polymer mixture materials are described which are obtained from a melt of anhydrous destructureized starch and at least one essentially water-insoluble, synthetic, thermoplastic polymer compound. The specific procedure is as follows: first, TPS is obtained from starch, in untreated or pretreated form, with the addition of auxiliaries, by treating in an extruder at elevated temperatures and the increased characteristic pressures which are thereby established, and formed to granules. These starch granules are then mixed, in prespecified mixing ratios, with synthetic polymer compounds in the dry state. Examples of such thermoplastic polymers of synthetic origin are, among others, ethylene-vinyl acetate copolymers. The individual polymer mixtures are then processed to molded articles in a conventional manner, using an injection molding apparatus at elevated temperatures and pressures.

The object of DE-A 40 38 732 refers to materials and/or molded articles based on thermomechanically digested starch in a mixture with synthetic thermoplastic polymer compounds. The production of these polymer-modified materials is carried out in such a way that native starch is mixed with aqueous polymer dispersions of the synthetic thermoplastic polymer compound and, if desired, other low-molecular plasticizing agents; the multicomponent mixture is subjected to starch digestion, with the formation of TPS at elevated temperatures and pressures, with simultaneous intensive mixing and/or kneading; and if desired, the homogenized polymer mixture is subjected to a shaping processing. The water fraction which is introduced via the aqueous dispersions of the synthetic polymer compounds is an integral and effective component of the method which is used in the method for the digestion of the starch. Suitable thermoplastic synthetic polymer compounds which are at least largely water-insoluble, are, for example and in accordance with the proposal, emulsion copolymers, such as polyvinyl ester, polymethacrylate, and/or corresponding copolymers.

The modification of the teaching of the invention previously described, which is presented hereinbelow, joins the state of the art cited here and, in particular, the teaching of DE-A 40 38 732 and the related disclosure of DE-A 41 21 211, and uses the elements disclosed there for the technical procedure with the previously described measures in accordance with the invention. For the purpose of the invention disclosure, the disclosure of the aforementioned publications DE-40 38 732 and DE-41 21 211 is hereby also explicitly made the object of the invention disclosure under consideration.

In this development, the teaching of the invention thus comprises the modification of the previously described method for the production of a multicomponent mixture based on polyvinyl acetate, which is solid at room temperature and can be processed for shaping at elevated temperatures, in intimate mixing with an inorganic, silicate-based filler, which is at least in part water-insoluble, in such a way that the production of the multicomponent mixture is undertaken in the presence of TPS as an additional mixture component. The TPS can be worked into the multicomponent mixture as a separate, preformed valuable product and/or by means of in situ formation and can be preferably distributed, at least to a large extent, homogeneously therein. In this embodiment, TPS is jointly used, as a rule, in quantities of up to approximately 50 wt%--with reference to the finished multicomponent mixture. The greater the TPS fractions, selected in the individual case, are dimensioned in the multicomponent mixture, the more the product characteristics are determined in their entirety, or at least co-determined, by the characteristic substance parameters of the TPS. In this sense, it may be desirable to limit the quantity of TPS in the multicomponent mixture, for example, to the range of approximately 25 to 40 wt%. Nevertheless, precisely this development of the teaching of the invention also makes possible here a substantial increase in the waterproofness of the thermoplastically shapeable valuable product material, which--with reference to its organic components--is biologically compatible and meets the requirements of biodegradability.

The following examples show more details for the various possibilities of implementing this development of the teaching of the invention.

/14

/15

Examples

The following can be said with regard to the chemicals used in the following examples and their identification within the scope of the teaching of these examples:

Polyvinyl acetate is used in two different forms--on the one hand, as an aqueous dispersion, diluted to a water fraction of 50 wt%, and on the other hand, in the form of a solid polyvinyl acetate powder. Specifically, the following is valid here: the aqueous dispersion used is the product sold under the tradename "Wormalit 4239" from the Cordes Company/Neesen, which was diluted with the addition of 10 wt% water so as to obtain a dispersion which can be transported with a gear pump. As a solid polyvinyl acetate powder, the commercial product "Vinapas D50R" from Wacker Chemie is used. The desired increase in the polyvinyl acetate fraction in the blend cannot be attained by the aqueous dispersion alone, since in this way, an excessively large water quantity is introduced into the extruder which cannot be removed completely under vacuum and thus impairs the quality of the blend, if it remains in the blend. On the other hand, it is not possible either to use the polyvinyl acetate powder exclusively, since the presence of sufficient quantities of water is absolutely required for the reaction taking place in

the extruder and the digestion of the water glass. The water glass is not used in the examples as an aqueous solution, but rather as a dry powder. The product used here is a material with a modulus ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) of 2, sold by the applicant under the tradename "Portil A."

If calcium compounds, in particular, calcium salts, are jointly used, then they are mixed, as a rule, for supply into the extruder, under the Portil A. The corresponding chloride $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is too hygroscopic to be metered in as a solid. The polyvinyl acetate dispersion is added and thus metered into the extruder via the liquid metering.

Example 1

/16

The production of the blend takes place in a synchronous twin-screw extruder Continua C 37 from the Werner and Pfleiderer Company. The screw diameter is 37 mm; the length, 26 D; the torque per shaft, 90 Nm; and the driving power, 9.5 kW. The solid and liquid components are metered into the unheated entry zone, unmixed, at different sites. The metering of the solids is carried out first. The solid powdered mixture of water glass and calcium compound is introduced into the extruder via a pouring-proportioning weigher, which makes it possible to meter constant masses independently of the particle sizes and the filling height in the metering device. The optional, jointly used powdered polyvinyl acetate is supplied, at the same site, via a previously calibrated K-Tron metering screw. Immediately behind it, the liquid dispersion of the polyvinyl acetate is introduced from above into the extruder via a valve. The liquid metering also takes place via the pouring-proportioning weigher, which regulates a gear pump, in order to attain a constant liquid metering with changing counterpressure. The subsequent mixing line provides for a homogenous, thorough mixing of the solid and liquid phase(s). In order to attain a parallel heating of the mixture, the extruder is heated externally on the length 5 D to 12 D. The temperature of the heating medium is 60°C in this section. The reaction of the components takes place mainly in the second half of the extruder, together with the thorough mixing of the polyvinyl acetate, present in melted form, and the silicate or silicates. The introduction of the energy takes place both by means of the external heating and by the intensive mechanical processing by means of kneading elements. On the length 13 D to 25 D, the temperature of the heating medium is 110°C. In this range, it is also hot enough to evaporate water present in the blend, which is then suctioned off via a connection, with the aid of a vacuum pump. The thermoplastic material is discharged through a perforated disk with a conducting length of 5 mm, a width of 50 mm, and a height of 0.5 mm. The material is yielded in the form of long flexible strips which solidify upon cooling.

The method parameters to be established in the extruder, the measurement variables produced therefrom, and the raw material composition can be found in the compilation below:

/17

Extruder:	W & P C37 (26D)	
Throughput:	7.5 kg/h	
Raw material composition:	Portil A	2.76 kg/h
	CaCO ₃	0.74 kg/h
	Aqueous polyvinyl acetate dispersion (50%)	2.00 kg/h
	Solid polyvinyl acetate powder	2.00 kg/h
Blend composition:	Silicate fraction:	42.5%
	Polyvinyl acetate fraction	46.2%
	Stoichiometric replacement of Na by Ca:	0.5
Temperature of heating medium:	1st Half:	60°C
	2nd Half:	110°C
Exit temperature:	104°C	
Vacuum:	0.5 bar	
Rotational speed:	50 rpm	
Torque:	82%	
Residence time:	1 to 5 min	
Appearance:	White strip with slightly rough surface, hard and not very flexible	
Waterproofness:	Very good	

Example 2

Analogous to the data of Example 1, substance mixtures in accordance with the invention, are produced only on the basis of polyvinyl acetate and water glass. The mass content of PVAc is increasingly modified in Examples 2a to 2c, summarized in the following table, in the range between approximately 20 and 50 wt%.

In the table below, the mass flows are indicated in kg/h. The mass flows of the solids metering are mentioned thereby. The PVAc metering is subdivided into the mass flow of the liquid metering--PVAc (liquid)--and the mass flow of the PVAc powder--PVAc (s). This PVAc powder fraction, added as a solid component, is not added via the Schenck Micocont, but rather via a previously calibrated K-Tron screw.

In the table below, data for the calculated composition of the blend are given in the next columns, wherein one proceeds from the presupposition that all of the water contained in the dispersion is removed by the evacuation.

The characteristics of the blend are shown in the last columns of the table. First, the nature of the strip upon exiting the extruder is characterized, which is equivalent to the extrudability. The quantity can thereby vary between ++ (very good) and -- (very poor). Finally, the behavior of the blend in water is described. The parameters "L" and "V" are numerically quantified thereby. The definition of V gives the percentage fraction of PVAc which is saponified in the extruder during the reaction. For this investigation, the blend is comminuted; any carbonate present is removed with acid, and the solution is thereby neutralized. Together with 10 mL of a defined solution of diethylene glycol and KOH, boiling under reflux is then carried out for half an hour so as to attain a complete saponification. After the cooling, back-titration is undertaken with 0.5 N HCl, and the degree of saponification--that is, the fraction of PVAc which is saponified during the reaction in the extruder--is determined from the consumed quantity of HCl.

Data on the water insolubility of the pertinent blend are found in the column with the caption "L." For the determination of this parameter, a quantitatively identified piece of the pertinent blend is stored in water heated to 70°C for 7 h and subsequently, the mass of the residue is determined. The percentage indicated in the table under L gives the water-insoluble fraction.

/19

Table 1*

① Massenströme in kg/h				② Zusammensetzung des Blends			③ Eigenschaften des Blends		
④ Beispiel	Portion A	⑤ PVAc (fl.)	⑥ PVAc (s)	⑦ Massen% PVAc	⑧ PVAc/Portion A (Mol)	⑨ beim Austrag	V %	L %	
2 a	3,55	2,0	-	22,0	30%	-	83,9	23,7	
2 b	3,21	2,0	1,0	38,4	68%	-	77,6	52,8	
2 c	3,21	2,0	2,0	48,3	100%	-	92,0	72,2	

V: Percentage fraction of PVAc which is saponified

L: Percentage fraction which is not dissolved in water (7 h, 70°C)

* [In the original document, commas in numbers represent decimals.]

Key: 1 Mass flows in kg/h
 2 Composition
 3 Characteristics of the blend
 4 Example
 5 Liquid
 6 Solid
 7 Mass%
 8 Upon discharge

The data of the table show that with increasing mass fraction of PVAc, the waterproofness of the blend is improved.

In another example (2d), the temperature of the heating medium is increased to 150°C, so that the exiting blend has a temperature of 134°C. The degree of saponification is 1 here. One should observe here that the increased temperature influences the water insolubility positively--compare Experiment 2c with Experiment 2d.

Table 2

④ Bei- spiel	① Massenströme in kg/h			② Zusammensetzung des Blends		③ Eigenschaften des Blends		
	Portion A	⑤ PVAc (fl.)	⑥ PVAc (s)	⑦ Massen% PVAc	⑧ PVAc/Port- ionen(Mol)	⑨ beim Austrag	V %	L %
2 d	3,55	2,0	2,0	45,8	90,3		100	75,6

Key: 1 Mass flows in kg/h
 2 Composition of the blend
 3 Characteristics of the blend
 4 Example
 5 Liquid
 6 Solid
 7 Mass%
 8 Upon discharge

Example 3

In examples 3a to 3e, summarized in Table 3 which follows, the batch is modified by using CaCO_3 , in order to improve the waterproofness in this way also--exchange of the Na ions of the silicate for Ca ions. Table 3 which follows also contains data thereby for the stoichiometric degree of exchange $\text{Ca}/2 \text{Na}$ for each batch.

The production of the pertinent blend takes place according to the data of Examples 2 a to 2c.

Table 3

④ Beispiel Nr.	① Massenströme in kg/h			② Zusammensetzung des Blends			③ Eigenschaften des Blends			
	Portion A	CaCO_3	PVAc (f1.)	PVAc(s)	Massen% PVAc	PVAc/Port- tion A (Mol)	Ca/2 Na	beim Austrag	V %	L %
3 a	3,38	0,91	2,0	-	18,9%	31,6%	0,5	+	64,4	56,2
3 b	2,76	0,74	2,0	2,0	46,1%	116,2%	0,5	++	64,5	85,1
3 c	2,28	1,22	2,0	1,0	36,4%	93,8%	1,0	-	78,3	78,1
3 d	2,76	0,75	2,0	2,0	45,8%	116,1%	0,5		99,7	80,0
3 e	2,76	0,75	2,0	2,0	45,8%	116,1%	0,5		98,7	81,5

Key:

- 1 Mass flows in kg/h
- 2 Composition of the blend
- 3 Characteristics of the blend
- 4 Example No.
- 5 Liquid
- 6 Solid
- 7 Mass%
- 8 Upon discharge

Example 3a, with approx. 19% PVAc and a semistiochiometric use of CaCO_3 , proves to be barely still extrudable. A higher mass fraction of PVAc, as in Example 3b, improves both the extrudability and the water insolubility.

The use of stoichiometric CaCO_3 quantities--Experiment 3c--does not produce an improvement in waterproofness, in comparison to the semistiochiometric use in accordance with Experiment 3b. Experiment 3d works with a product outlet temperature of 119°C ; Experiment 3e, with a product outlet temperature of 134°C .

Example 4

In the following experiment, the Na ions of the water glass are quantitatively and stoichiometrically exchanged for Ca ions by using $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The product outlet temperature in the extruder is 104°C. Table 4 which follows summarizes the working conditions.

/23

Table 4

(1) Massenströme in kg/h				(2) Zusammensetzung des Blends				(3) Eigenschaften des Blends			
(4) Beispiel Nr.	Portil A	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	PVAc (f1.)	(5)	PVAc(s)	(6)	Massen% PVAc	PVAc/Portil A (Mol)	Ca/2 Na	beim (8) Austrag	in Wasser
4 a	2,15	0,85	2,0	(5)	1,0	(6)	40,0%	99,4	1,0	++	+

Key:

- 1 Mass flows in kg/h
- 2 Composition of the blend
- 3 Characteristics of the blend
- 4 Example No.
- 5 Liquid
- 6 Solid
- 7 Mass%
- 8 Upon discharge

Example 5

/24

In the batches of Examples 5a and 5b, mixtures of PVAc, water glass (Portil A) and calcium sulfate (CaSO_4) are subjected to a joint processing, in the sense of the preceding examples.

The products according to these Examples 5a and 5b have a high PVAc fraction. They can be extruded well and exhibit a good waterproofness. The substance batches, the composition of the individual blend, and the data for the stoichiometric ratio of the exchange of sodium for calcium are summarized in Table 5 below.

Table 5

① Massenströme in kg/h				② Zusammensetzung des Blends			
③ Bei- spiel	PortionA	CaSO ₄	PVAc	PVAc	Massen%	PVAc/ PortionA (Mol)	Ca/2 Na
	(f1.)	(s)	④	⑤	⑥		
5 a	2,00	0,82	2,0	2,0	51,7	159,2%	0,50
5 b	2.00	1,60	2,0	2,0	45,5	159,2%	1,00

Key:

- 1 Mass flows in kg/h
- 2 Composition of the blend
- 3 Example
- 4 Liquid
- 5 Solid
- 6 Mass-%

Example 6

In the following are described valuable product mixtures, in the sense of the invention and their production, which are also modified by the use of thermoplastic starch (TPS).

Specifically, the following is valid:

In the first 4 examples--Example 6a to 6d--a thermoplastic starch "TPS 2018," produced in a separate work step, is also used; it was produced in accordance with the work data from DE-40 38 732 by coextrusion from the following components:

Potato starch	3 kg
Wormalit 4239 (Cordes Company, Neesen)	2 kg
Glycerol	1 kg

Among the production method conditions of such a TPS, specific reference is made to the cited publication DE-40 38 732.

For the production of the TPS-containing blends, in the sense of the invention, one proceeds in the following Examples 6a to 6d from the product in accordance with the invention and according to Example 3b, and mixes this material with the TPS 2018 in the extruder in varying mixing ratios. The individual mixing ratios, the work conditions in the extruder, and the starch fraction in the mixture are summarized in Table 6 below.

Table 6

① Bei- spiel	TPS 2018	② Masse nach Beis.3b	③ T-Heiz 1.	④ T-Heiz 2.	⑤ Dreh- moment	⑥ Drehzahl	⑦ T-Aus	⑧ Stärke- anteil im Gemisch
6 a	1 kg/h	5 kg/h	70°C	110°C	56%	100 Up	114°C	8,3%
6 b	2 kg/h	4 kg/h	70°C	110°C	52%	100 Up	119°C	16,6%
6 c	4 kg/h	2 kg/h	70°C	110°C	56%	100 Up	117°C	33,3%
6 d	5 kg/h	1 kg/h	70°C	110°C	58%	100 Up	120°C	42%

Key:

- 1 Example
- 2 Mass according to Example 3b
- 3 T-Heating 1
- 4 T-Heating 2
- 5 Torque
- 6 Rotational speed
- 7 T-Out
- 8 Starch fraction in the mixture

In this experimental series with increasing starch fractions in the mixture, the following is valid specifically:

With an increasing fraction of TPS, the individual blend becomes softer and more flexible; at the same time, the brown coloring becomes more intensive.

In addition to the mixing ratios of Examples 6a to 6d in accordance with Table 6, another batch is processed in the extruder with a mixing ratio of 3 kg/h TPS 2018 and 3 kg/h of the product according to Example 3b, under the working conditions indicated below. For all experiments, it is valid that the total throughput of the substance mixture is increased to 6 kg/h, whereas the fraction of TPS is raised from 1 kg/h to 5 kg/h and simultaneously, the fraction of the mixture material is lowered, according to Example 3, from the original 5 kg/h to 1 kg/h.

For the working conditions of these mixtures in the extruder, the following is specifically valid--shown in the raw material composition TPS 2018/product according to Example 3d, in a mass ratio of 1:1:

Extrudate production according to Example 6:

Extruder: W & P C37 (26D)
Throughput: 6 kg/h

Raw material composition:	TPS 2018	3 kg/h (50%)
	Prod. according to	
	Example 3b	3 kg/h (50%)
Temperature of heating medium:	1st Half:	70°C
	2nd Half:	120°C
Exit temperature:	119°C	
Vacuum:	0.9 bar	
Rotational speed:	100 rpm	
Torque:	52%	
Residence time:	1 to 5 min.	
Appearance:	Brown strip with slightly rough surface, flexible	
Waterproofness:	Very good	

Whereas the previously described batches of this Example 6 produce the end product from the prefabricated blends:

- a) the polyvinyl acetate/water glass blend
- and
- b) the TPS blend,

the following data of Example 6e describe the embodiment in which the TPS is not added as a prefabricated material, but rather is obtained by means of in situ formation in the method of the invention and worked into the total mixture.

The work is carried out with a TPS/product mixing ratio, according to Example 3b, of 1:1--3 kg/h--in the mass flow. However, all starting substances--that is, the individual charge material for the formation of the TPS--are directly metered into the extruder. In its material characteristics, the extrudate obtained in this manner is practically identical with the extrudate obtained during the working in of a separately preformed TPS into the multicomponent mixtures, in accordance with the invention.

Specifically, the following process data and dimensional figures are valid to carry out this method variant:

Extruder:	W & P C37 (26D)	
Throughput:	6 kg/h	
Raw material composition:	Portil A	1.134 kg
	CaCO ₃	0.304 kg
	Vinapas D50R	0.822 kg
	Starch	1.5 kg

	Wormalit 4239	11.74 kg
	Glycerol	0.5 kg
Metering:	2.24 kg/h (liquid)	
	3.76 kg/h (solid)	
Temperature of heating medium:	1st Half: 2nd Half:	70°C 120°C
Exit temperature:	112°C	
Vacuum:	0.9 bar	
Rotational speed:	50 rpm or 100 rpm	
Torque:	48%	
Residence time:	1 to 5 min.	
Appearance:	Brown strip with slightly rough surface, flexible	
Waterproofness:	Very good	

Claims

/28

1. Method for the production of a multicomponent mixture based on polyvinyl acetate, which is solid at room temperature and can be processed for shaping at elevated temperatures and which can also contain, in part, vinyl alcohol components in the polymer molecule and is present in an intimate mixture with an organic filler or filler mixture, which is at least partly water-insoluble, characterized in that to obtain a multicomponent mixture of increased waterproofness, a mixture of polyvinyl acetate and alkali silicate (water glass), which is at least in part water-soluble, containing limited quantities of water, if desired, with the addition of calcium ion-supplying compounds, is intimately mixed at elevated temperature and under the action of strong shear forces; water-soluble alkali silicate is thereby converted into water-insoluble silicates or calcium silicates; and if desired, the aqueous phase is removed, at least in part, from the multicomponent mixture.

2. Method according to Claim 1, characterized in that the charge substances are intimately mixed by treating in a heated extruder and thereby brought to reaction, with the formation of water-insoluble silicate components; unbound water is removed, preferably already from the extruder; and the extrudate is cooled to the multicomponent mixture, which is solid at room temperature.

3. Method according to Claims 1 and 2, characterized in that the aqueous phase needed as the auxiliary liquid is introduced in the form of an aqueous polyvinyl acetate dispersion or emulsion, whereas the other mixture or reaction components are introduced as a solid material--preferably, a finely divided one.

4. Method according to Claims 1 to 3, characterized in that a fraction of the polyvinyl acetate is also introduced into the mixing process as a solid material.

5. Method according to Claims 1 to 4, characterized in that calcium ions are introduced into the mixing method in the form of inorganic salts, as calcium oxide and/or as calcium hydroxide. /29

6. Method according to Claims 1 to 5, characterized in that water-soluble sodium silicate is used as water glass, wherein corresponding water glasses with modulus values ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio) are preferred in the range of 0.8 to 4, preferably 1.5 to 3.0, and in particular 1.7 to 2.5.

7. Method according to Claims 1 to 6, characterized in that mixing ratios of the polyvinyl acetate to the water glass (weight fractions, with reference to solids) are used in the range of 70:30 to 40:60, preferably in the range of 60:40 to 50:50.

8. Method according to Claims 1 to 7, characterized in that multicomponent mixtures of the indicated type are brought into the method with a water content in the range of 8 to 25 wt% and preferably, in the range of 12 to 20 wt%.

9. Method according to Claims 1 to 8, characterized in that optionally jointly used calcium compounds are also used in such quantities that in the reaction of the water glass with the calcium compounds, which takes place in situ, an exchange of the alkali metal ions for calcium ions takes place in the range of 10 to 100%, in particular, in the range of 35 to 85%.

10. Method according to Claims 1 to 9, characterized in that the processing of the charge mixture takes place with the in situ formation of water-insoluble silicates in the temperature range of 60 to 110°C with residence times of the multicomponent mixture, in the range of elevated temperatures, of up to 10 minutes, preferably for the period of approximately 1 to 5 minutes.

11. Method according to Claims 1 to 10, characterized in that the extrudates are processed for shaping immediately after they are obtained and/or obtained in the form of a reextrudable solid material, which, for example, is shaped in the form of granules and can be processed for shaping in a separate work step. /30

12. Use of the method according to Claims 1 to 11 to obtain biologically compatible molded articles of increased waterproofness, which, with respect to their organic fraction, are degradable.

13. Biologically compatible molded articles of increased waterproofness, which are degradable, in part, by biological processes and are produced according to the method of Claims 1 to 11.

14. Modification of the method according to Claims 1 to 11, characterized in that the production of the multicomponent mixture of increased waterproofness is undertaken in the

presence of thermoplastic starch (TPS) as an additional mixture component, wherein the TPS is worked into the multicomponent mixture as a separately preformed valuable product and/or by means of in situ formation, and is preferably distributed, at least to a large extent, homogeneously therein.

15. Method according to Claim 14, characterized in that the TPS is also used in quantities up to approximately 50 wt%, based on the finished multicomponent mixture.

16. Method according to Claims 14 and 15, characterized in that in the in situ formation of the TPS, low-molecular plasticizing agents for the starch, preferably lower multifunctional alcohols, and/or their ethers are also worked into the multicomponent mixture, whose quantity can be, in particular, in the range up to approximately 50 wt%, for example, 25 to 40 wt% -- the wt% here, with reference to dry starch.

17. Biologically compatible composite material and molded articles produced therefrom with a content of TPS and increased waterproofness, produced according to the method of Claims 14 to 16.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 3/34, C08L 31/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37544
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02110		(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Mai 1996 (17.05.96)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 18 802.0 26. Mai 1995 (26.05.95) DE			
(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder: RITTER, Wolfgang; Am Bandenfeld 174, D-42781 Haan (DE). JEROMIN, Lutz; Am Bandsbusch 88, D-40723 Hilden (DE). HUNNIUS, Matthias; Waßmannsdorfer Chaussee 82, D-12355 Berlin (DE).			
PTO 2000-4272 S.T.I.C. Translations Branch			

(54) Title: **MULTI-COMPONENT MIXTURES WHICH HAVE IMPROVED WATERPROOFNESS AND CAN BE SHAPED**

(54) Bezeichnung: **FORMGEBEND VERARBEITBARE MEHRSTOFFGEMISCHE MIT VERBESSERTER WASSERFESTIGKEIT**

(57) Abstract

The invention concerns the production of a polyvinylacetate-based multi-component mixture which is solid at ambient temperature, can be shaped at high temperatures and is in the form of a blend with a filler which is at least partially insoluble in water. According to the invention, multi-component mixtures of this type with a high degree of waterproofness can be obtained by subjecting polyvinylacetate and at least partially water-soluble alkali silicates (sodium silicate) to the effect of high shear forces in the presence of limited amounts of water at high temperature, intimately mixing the multi-component mixture, and converting at least some of the water-soluble alkali silicate into water-soluble silicate compounds by in-situ chemical reactions. To this end, calcium ion-yielding components in particular can also be used in the charge mixture. The charge mixture is advantageously mixed and the reaction completed in heated extruders in a continuous process. The resultant extrudate can be shaped immediately although separate re-extrusion with subsequent shaping is also possible. In a variant, the multi-component mixture of the type in question is modified by the additional use of thermoplastic starch which is added to the above process as a preformed valuable substance or can even be formed in situ from starch and plasticizers during the course of this process.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird die Herstellung eines bei Raumtemperatur festen, bei erhöhten Temperaturen formgebend verarbeitbaren Mehrstoffgemisches auf Basis Polyvinylacetat, das in Abmischung mit wenigstens anteilsweise wasserumlöslichem Füllstoff vorliegt. Erfindungsgemäß werden solche Mehrstoffgemische erhöhte Wasserfestigkeit dadurch gewonnen, daß man Polyvinylacetat und wenigstens anteilsweise wasserlösliche Alkalisilikate (Wasserglas) in Gegenwart begrenzter Mengen an Wasser bei erhöhter Temperatur der Einwirkung starker Scherkräfte unterwirft, das Mehrstoffgemisch dabei innig vermischt und wasserlösliches Alkalisilikat durch in-situ ablaufende chemische Reaktionen wenigstens anteilsweise in wasserlösliche Silikatverbindungen überführt. Hierzu kann erfindungsgemäß insbesondere vorgesehen sein, Calciumionen-liefernde Komponenten im Einsatzgemisch mitzuverwenden. Die Vermischung und Abreaktion des Einsatzgemisches erfolgt zweckmäßigerweise in beheizten Extrudern im kontinuierlichen Verfahren. Das gewonnene Extrudat kann unmittelbar formgebend verarbeitet werden, es ist aber auch eine getrennte Reextrusion mit anschließender Formgebung möglich. In einer Abwandlung wird das Mehrstoffgemisch der geschilderten Art durch Mitverwendung von thermoplastischer Stärke modifiziert, die als vorgebildeter Wertstoff dem geschilderten Verfahren zugesetzt oder auch im Ablauf dieses Verfahrens in-situ aus Stärke und Plastifizierungsmitteln gebildet werden kann.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Amenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SK	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Eesti	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Makawi		

FORMGEBEND VERARBEITBARE MEHRSTOFFGEMISCHE MIT VERBESSERTER WASSERFESTIGKEIT

Die Erfindung betrifft das Gebiet Polymer-basierter, anorganische Füllstoffe enthaltender Mehrstoffgemische, die sich durch eine biologische Abbaubarkeit der Polymerkomponente(n) bei gleichzeitig erhöhter Wasserfestigkeit des Mehrstoffgemisches auszeichnen. Im einzelnen betrifft dabei die erfindungsgemäße Lehre das Verfahren zur Herstellung solcher Polymerblends mittels einer Reaktivextrusion von Abmischungen der organischen Polymerkomponente(n) und anorganischen Verbindungen auf Silikatbasis, den Einsatz dieses Verfahrens zur Gewinnung von Wertstoffgemischen der angegebenen Art mit erhöhter Wasserfestigkeit sowie die aus solchen Wertstoffgemischen gewonnenen Formkörper.

Dem Polyvinylacetat, dem ihm zugrundeliegenden Polyvinylalkohol und entsprechenden Mischpolymerisaten beziehungsweise partiell verseiften Polyvinylacetaten kommt im Rahmen des Ablaufs biologischer Prozesse bekanntlich die Sonderstellung der prinzipiellen biologischen Abbaubarkeit zu. Lediglich beispielhaft wird auf den nachfolgenden einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik verwiesen: H. Kastien et. al. "Der quantitative mikrobiologische Abbau von Lackkunstharzen und Polymerdispersionen" in farbe + lack, 7/1992, 505 bis 508 und die dort zitierte Literatur.

Bekannt ist weiterhin, daß für eine Vielzahl von Einsatzzwecken mit feinteiligen anorganischen Füllstoffen versetzte Polymerblends interessante Produkteigenschaften zeigen können. Auf Erweichungs- beziehungsweise Schmelzpunkte der jeweiligen Polymerkomponente erwärmte Stoffmischungen dieser Art können formgebend verarbeitet werden. Durch nachfolgende

Abkühlung auf Umgebungstemperatur wird die ausgebildete Formgebung stabilisiert. In der Regel umhüllt dabei die erweichte beziehungsweise erschmolzene und nachfolgend abgekühlte Polymerkomponente den anorganischen feinteiligen Füllstoff in seiner Gesamtheit. Wichtige Eigenschaften, beispielsweise die Wasserfestigkeit eines solchen Mehrkomponentenmaterials, werden damit primär durch die Polymerkomponente bestimmt. Der feinteilige anorganische Füllstoff wirkt sich auf andere Eigenschaften des Mehrkomponentenmaterials aus, beispielsweise auf dessen Steife, die Dichte, Transparenz und dergleichen.

Die Wasserfestigkeit von Polymer-basierten Materialien auf Basis Polyvinylacetat ist zwar zu einem gewissen Ausmaß gegeben, dabei aber doch aufgrund der chemischen Natur dieser Polymerkomponente beschränkt. Die Estergruppierungen des Polymeren unterliegen bei Wassereinwirkung der Hydrolyse. Die als ein Hydrolyseprodukt anfallende Essigsäure ist zur Katalyse einer weiteren Esterspaltung befähigt. Die bei einem solchen hydrolytischen Angriff anfallende Polymerkomponente kennzeichnet sich durch ihren zunehmenden Gehalt an freien Hydroxylgruppen - durch entsprechende Einheiten des Polyvinylalkohols im Verlauf der Polymerkette - und ist dementsprechend zunehmend hydrophil. Das Ergebnis sind die der Fachwelt bekannten Einschränkungen in der Wasserfestigkeit Polyvinylacetat-basierter Polymere.

Es gibt eine Vielzahl von technischen beziehungsweise chemischen Ansätzen zur Erhöhung der Wasserfestigkeit eines Polymermaterials auf Basis von Estern des Polyvinylalkohols. Lediglich beispielhaft sei auf die bekannten Copolymerotypen verwiesen, die neben Vinylacetateinheiten Bausteine in der Polymerkette enthalten, in denen der Vinylalkohol mit vergleichsweise langkettigen und hydrophoben Alkoholen mit beispielsweise 12 bis 18 C-Atomen verestert ist. Hier kann eine substantielle Verstärkung der Wasserfestigkeit der Polymerkomponente eingestellt werden, es kann damit aber eine Beeinträchtigung der biologischen Abbaubarkeit eines solchen Mischesters einhergehen.

Die im nachfolgenden beschriebene erfindungsgemäße Lehre geht von einer Aufgabenstellung aus, die von den bisherigen Lösungsansätzen zur

Verbesserung der Wasserfestigkeit von Polymerverbindungen auf Basis Polyvinylacetat völlig abweicht. Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Feststellung aus, daß durch eine gezielte Herstellung des anorganische Füllstoffe enthaltenden Polymerblends unter gleichzeitiger Abreaktion wenigstens eines Anteiles ausgewählter und mitverwendeter anorganischer Füllstoffe sowie gegebenenfalls auch eines Anteiles der Polymerkomponente ein Mischgut erhalten werden kann, das die charakteristischen Stoffeigenschaften hier betroffener Wertstoffgemische beibehält, gleichzeitig aber eine erhöhte Wasserfestigkeit bei Zutritt von Wasser beziehungsweise Feuchte besitzt.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines bei Raumtemperatur festen, bei erhöhten Temperaturen formgebend verarbeitbaren Mehrstoffgemisches auf Basis Polyvinylacetat, das auch anteilsweise Vinylalkohol-Bausteine im Polymermolekül enthalten kann und in inniger Abmischung mit einem anorganischen, wenigstens anteilsweise wasserunlöslichen Füllstoff beziehungsweise Füllstoffgemisch vorliegt.

Erfindungsgemäß ist dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man zur Gewinnung eines Mehrstoffgemisches erhöhter Wasserfestigkeit ein beschränkte Mengen an Wasser enthaltendes fließfähiges Gemisch von Polyvinylacetat und wenigstens anteilsweise wasserlöslichem Alkalisilikat - im nachfolgenden der Einfachheit halber als "Wasserglas" bezeichnet - bei erhöhter Temperatur und unter Einwirkung starker Scherkräfte innig vermischt, dabei das vorliegende Wasserglas wenigstens anteilsweise in wasserunlösliche Silikatverbindungen umwandelt und dabei die als Hilfsphase miteingesetzten Wasseranteile wenigstens anteilsweise aus dem Mehrstoffgemisch abzieht. In einer wichtigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre werden dem begrenzte Mengen an Wasser enthaltendem Gemisch aus Polyvinylacetat und Wasserglas Calciumionen-liefernde Zuschlagstoffe zugefügt. Hier bilden sich dann durch in-situ-Reaktion unter den im nachfolgenden im einzelnen angegebenen Verfahrensbedingungen wasserunlösliche Calciumsilikate. Die Vermischung der Einsatzstoffe und ihre in-situ-

Umsetzung erfolgt vorzugsweise durch Behandlung des Mehrstoffgemisches in einem beheizten Extruder.

Gegenstand der Erfindung sind in weiteren Ausführungsformen die Verwendung dieses Verfahrens zur Gewinnung von biologisch verträglichen und bezüglich ihres organischen Anteils abbaubaren Formkörpern erhöhter Wasserfestigkeit sowie die entsprechend ausgebildeten Formkörper als solche.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung die Modifikation des zuvor definierten Verfahrens in der Weise, daß die Herstellung des Mehrstoffgemisches erhöhter Wasserfestigkeit in Gegenwart von thermoplastischer Stärke als zusätzliche Mischungskomponente vorgenommen wird. Hierbei kann die thermoplastische Stärke als getrennt vorgebildeter Wertstoff und/oder auch mittels in-situ-Bildung in das Mehrstoffgemisch eingearbeitet und darin bevorzugt wenigstens weitgehend homogen verteilt werden. In dieser Abwandlung erfaßt die erfindungsgemäße Lehre schließlich auch die entsprechenden thermoplastische Stärke enthaltenden Mehrstoffgemische sowie daraus hergestellte Formkörper.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

In ihrem Kern beschreibt die erfindungsgemäße Lehre die Herstellung eines Polymerblends aus einem organischen Polymeren auf Basis Polyvinylacetat und anorganischen Verbindungen auf Silikatbasis. Die Herstellung dieses Polymerblends erfolgt auf dem Wege einer Reaktivextrusion, bei der die einzelnen Mischungskomponenten des Mehrstoffgemisches nicht nur intensiv physikalisch miteinander vermischt werden, bei diesem Verfahren werden gleichzeitig chemische Umsetzungen zwischen den Komponenten des Mehrstoffgemisches ausgelöst. Insbesondere wird in einer wichtigen Teilreaktion Polyvinylacetat und basisches Wasserglas während des Mischverfahrens miteinander umgesetzt. Unter dem Einfluß der stark basischen wäßrigen Alkalisilikatkomponente findet eine teilweise Verseifung des Polyvinylacetates statt. Es entstehen am Polymeren entsprechende Vinylalkohol-Einheiten zusammen mit Essigsäure, die bekanntermaßen ein Fällungsmittel für wasserlösliche Silikate darstellt. Durch die Fällung des Silikates wird dieses wasserunlöslich und erhöht damit die Wasserresistenz des Blends.

Zur Verstärkung und Steuerung der Silikatfällung können dem Mehrstoffgemisch Calciumionen-liefernde Zusatzkomponenten beigegeben werden, die dann gleichzeitig durch in-situ-Reaktion zu den entsprechenden wasserunlöslichen Calciumsilikaten abreagieren. Hierdurch kann eine weitere Verbesserung der Wasserresistenz des Mehrstoffgemisches eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Lehre sieht dabei vor, den mechanischen Prozeß der Stoffmischung derart mit dem Ablauf der chemischen Reaktion(en) zu koppeln und zu verbinden, daß sich im fertigen Feststoffgut räumliche Zuordnungen von organischer und wasserunlöslicher anorganischer Komponente ausbilden, die eine erhöhte Schutzwirkung dieser wasserunlöslichen Mischungsanteile gegen den Wasserzutritt sicherstellen, ohne daß damit die langfristige Abbaubarkeit der Polymerkomponente auf Vinylacetat- und/oder Vinylalkohol-Basis gefährdet ist. Im einzelnen gilt hier das folgende:

Die Mischungskomponenten des erfindungsgemäßen Mehrkomponentengemisches:

Die organische Polymerkomponente ist Polyvinylacetat, das in einer wichtigen Ausführungsform wenigstens anteilweise als wäßrige Polyvinylacetat-Dispersion beziehungsweise -Emulsion zum Einsatz kommt. Es kann zweckmäßig sein, zusammen mit einer solchen wäßrigen Angebotsform zusätzliches festes Polyvinylacetatpulver einzusetzen. Übergeordnet ist hier der Gedanke, den insgesamt in das zu verarbeitende Mehrstoffgemisch einzuführenden Betrag an wäßriger Phase vorherbestimmen und insbesondere einschränken zu können, vgl. hierzu im nachfolgenden.

Die erfindungsgemäß mitzuverwendende anorganische Hauptkomponente ist wenigstens anteilsweise wasserlösliches Alkalisilikat. Bevorzugt ist hier der Einsatz entsprechender wasserlöslicher Natriumsilikatverbindungen, die im allgemeinen Sprachgebrauch auch als "Wassergläser" bekannt sind. Natriumsilikate der hier betroffenen Art werden durch ihre sogenannten Modulwerte gekennzeichnet, d.h. durch das Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid, insbesondere Natriumoxid. Geeignet sind hier insbesondere entsprechende Wassergläser aus dem Bereich der Waschmittelchemie. Ihre Modulwerte (Molverhältnis $SiO_2:Na_2O$) liegt auch für den erfindungsgemäßen

Einsatz in der Regel im Bereich von 0,8 bis 4 und vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3,0. Natriumwassergläser mit Modulwerten im Bereich von 1,7 bis 2,5 oder 2,7 können besonders zweckmäßig sein. Geeignet ist beispielsweise das von der Anmelderin unter dem Handelsnamen "Portil A" vertriebene Natriumwasserglasprodukt mit dem Modul von etwa 2.

Die Wasserglaskomponente wird in der bevorzugten Ausführungsform als Feststoffpulver in das Verfahren eingesetzt.

Zur Auslösung und Sicherstellung der erfindungsgemäß angestrebten chemischen Reaktion während des intensiven Vermischens der Komponenten ist eine begrenzte Menge an fließfähiger wässriger Phase im Mischgut erforderlich. Wie bereits angegeben ist es besonders einfach, diesen intermediär benötigten Reaktanten in der Form der wässrigen Polyvinylacetatzubereitung in das Reaktionsgemisch einzugeben. Das Wasserglaspulver löst sich während der Vermischung in der wässrigen Phase und erzeugt ein stark basisches Milieu, wodurch eine wenigstens teilweise Verseifung des Polyvinylacetates bewirkt wird. Die dabei entstehende Essigsäure wirkt bekanntermaßen als Fällungsmittel für Silikate, das lösliche Wasserglas wandelt sich in wasserunlösliche Oligo- beziehungsweise Polysilikatstrukturen - insbesondere in die sogenannten dreidimensionalen Q₄-Strukturen - um. Das als Hilfsflüssigkeit bei der Mischung und bei der *in-situ* stattfindenden chemischen Umsetzung dienende Wasser kann abschließend aus dem Wertstoffgemisch abgezogen werden. Hierauf wird im nachfolgenden noch im einzelnen eingegangen.

Je nach den eingesetzten Mischungsverhältnissen an Polyvinylacetat einerseits und Wasserglas andererseits, sowie den im einzelnen gewählten Verfahrensbedingungen, kann es wünschenswert sein, die Bildung und Ausfällung unlöslicher Silikatverbindungen zusätzlich zu verstärken. Hierzu sieht die erfindungsgemäße Lehre die zusätzliche Mitverwendung von Calciumionenliefernden Mischungskomponenten vor. In Betracht kommen hier sowohl Calciumsalze insbesondere anorganischer Säuren wie Calciumchlorid, Calciumsulfat und/oder Calciumcarbonat, vor allem aber natürlich auch Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid. Die mit der Zugabe dieser Co-reaktanten verbundene verstärkte Ausfällung von wasserunlöslichen

Silikatverbindungen führt zu einer weiteren Verbesserung der Wasserresistenz des fertigen Mehrkomponentengemisches.

Die Verarbeitungs- beziehungsweise Verfahrensbedingungen:

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht in der bevorzugten Ausführungsform die kontinuierliche gleichzeitige Vereinigung von Abmischung und angestrebter chemischer Abreaktion durch Behandlung des Mehrstoffgemisches in einem Extruder vor. Insbesondere kommen dabei an sich bekannte beheizte Extruder zum Einsatz, die einerseits durch Eintrag der hohen mechanischen Vermischungsenergie und andererseits durch zusätzliche Beheizung von außen eine gesteuerte Aufheizung des Mischgutes unter Regulierung der maximalen Produkttemperaturen im Extruder ermöglichen. Bevorzugt ist es dabei, mit Guttemperaturen in der Endphase der Behandlung im Extruder im Bereich von 100°C und insbesondere leicht über 100°C zu arbeiten. Hierdurch wird es möglich in einem Endstadium der Extruderbehandlung die aus dem Mischgut auszutragenden Wasseranteile als Dampf abzuziehen, wobei hier in an sich bekannter Weise, insbesondere unter Einsatz von Vakuum in der Endphase der Extruderbehandlung, gearbeitet wird. Unter dem Einsatz der intensiven Scherkräfte beim Durchsatz des Mehrstoffgemisches durch den Extruder findet nicht nur die angestrebte physikalische Vermischung der organischen und anorganischen Komponenten miteinander statt, gleichzeitig wird der Ablauf der in-situ stattfindenden chemischen gewünschten Reaktionen begünstigt und dabei offenbar eine optimierte Verteilung der wasserresistenten ausgefällten wasserunlöslichen Silikatschichten im Mischgut sichergestellt. Hier liegt gegenüber der einfachen Vermischung eines Polymeren auf Polyvinylacetatbasis und eines entsprechenden anorganischen unlöslichen Füllstoffes in Abwesenheit der erfindungsgemäß wesentlichen gleichzeitigen chemischen Reaktionsabläufe offenbar der entscheidende Unterschied.

Das aus dem Extruder abgezogene vermischt und in-situ abreagierte Mehrstoffgemisch kann als solches unmittelbar einer nachfolgenden formgebenden Verarbeitung zugeführt werden. So lassen sich beispielsweise entsprechende Pflanzschalen beziehungsweise -töpfe mit hinreichender Lebensdauer für das Aufbringen von Pflanzen in einem regelmäßig zu bewässernden Erdreich

herstellen. Es kommen aber auch vielgestaltige andere Einsatzzwecke in Betracht, in denen vergleichbare Anforderungen an ein entsprechend formgestaltetes Feststoffgut gestellt werden.

Erfnungsgemäß ist es allerdings ebenso möglich das primäre Mischgut aus dem Extruder als solches wieder abzukühlen, beispielsweise nachdem die Extrudatstränge zunächst beispielsweise durch Abschlaggranulation zu einem Granulat zerkleinert worden sind. Diese Granulate können in einem Sekundärschritt wieder aufgeheizt und dann der formgebenden weiteren Verarbeitung zugeführt werden. Im Zusammenhang mit dieser Ausführungsform hat es sich als vorteilhaft gezeigt, die Mischungsverhältnisse von Wasserglaskomponente einerseits und den Calciumionen-liefernden Zusatzstoffen andererseits zu regulieren. Hierauf wird im nachfolgenden noch eingegangen.

Das Extrusionsverfahren erfolgt in an sich bekannter Weise: Es kann zweckmäßig sein die Feststoffanteile und den wäßrigen Mischungsanteil getrennt voneinander in den Extruder einzugeben. Wäßrige Polyvinylacetat-Dispersionen mit Feststoff- beziehungsweise Wasseranteilen im Bereich von etwa 50 Gew.-% können hier besonders geeignete flüssige Mischungskomponenten sein. In handelsüblichen wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersionen liegt häufig der Gehalt der organischen Komponente bei höheren Werten. Hier kann durch einfachen Zusatz von Wasser die gewünschte Konzentration der Polyvinylacetatkomponente eingestellt werden. Sichergestellt wird damit insbesondere, daß die entsprechenden Dispersionen nicht zu dickflüssig sind. Sie können dann in einfacher Weise, beispielsweise mit einer Zahnradpumpe, gefördert werden.

Die trockenen Mischungskomponenten können als solche, gegebenenfalls aber auch als primär hergestellte Vorgemische in den Extruder eingegeben werden. Insbesondere kann es zweckmäßig sein das pulverförmige Wasserglas mit den Calciumionen-liefernden Feststoffkomponenten zu vermischen, bevor die Einspeisung dieser Feststoffanteile in den Extruder stattfindet. Die Herstellung der Blends erfolgt dann beispielsweise in gleichläufigen Mehrschneckenextrudern mit einer nicht beheizten Einzugszone, in die die festen und flüssigen Komponenten bevorzugt an verschiedenen Stellen zudosiert werden. Zunächst kann beispielsweise die Dosierung der Abmischung

aus Wasserglas und Calciumsalz erfolgen. An der gleichen Stelle kann auch gegebenenfalls noch mitverwendetes pulverförmiges Polyvinylacetat eindosiert werden. Dahinter, vorzugsweise dicht dahinter, wird über ein Ventil die flüssige Dispersion des Polyvinylacetats - bevorzugt von oben - in den Extruder gegeben. Auch hier kann die Zugabe mittels einer Zahnradpumpe geregelt sein, um auch bei wechselndem Gegendruck eine konstante Flüssigdosierung sicherzustellen.

Die anschließende Mischstrecke sorgt für eine homogene Durchmischung der festen und flüssigen Phase. Um dabei parallel eine Aufheizung der Mischung sicherzustellen, wird der Extruder extern beheizt. Die erste Heizstrecke wählt in der Regel vergleichsweise mäßige Heiztemperaturen, die beispielsweise im Bereich von 60°C liegen können. In der zweiten Hälfte des Extruders findet dann die angestrebte Reaktion der Komponenten zusammen mit der Durchmischung des in geschmolzener Form vorliegenden Polyvinylacetats und der anorganischen Komponenten statt. Der Energieeintrag erfolgt sowohl durch die externe Heizung als auch durch die intensive mechanische Bearbeitung des Mehrstoffgutes durch die Knetelemente. Die Temperatur des Heizmediums in der zweiten Hälfte des Extruders liegt in der Regel bei Temperaturen über 100°C, z.B. im Bereich von etwa 110°C. Das im Blend vorhandene Wasser kann hier beispielsweise über einen Stutzen mit Hilfe einer Vakuumpumpe aus dem Mehrstoffgemisch abgesaugt werden. Das thermoplastische Material wird dann durch eine Lochscheibe ausgetragen, wobei in an sich bekannter Weise auf die spezielle Ausgestaltung des beziehungsweise der Extrudatstränge Einfluß genommen werden kann. Das extrudierte Material fällt primär in Form von flexiblen Bändern an, die beim Abkühlen langsam erhärten. Wie bereits angegeben können sie in an sich bekannter Weise durch Abschlaggranulation oder aber auch nach der Erhärtung zerkleinert werden.

Die Mischungsverhältnisse der Bestandteile des aufzuarbeitenden Mehrstoffgemisches:

Polyvinylacetat und Wasserglas werden erfindungsgemäß üblicherweise in Mengenverhältnissen von 70:30 bis 30:70 und vorzugsweise bis 40:60 eingesetzt. Die hier genannten Zahlenwerte beziehen sich dabei auf

Gewichtsanteile der Mischungskomponenten als Feststoff. Besonders bevorzugte Mischungsverhältnisse von Polyvinylacetat:Wasserglas können im Bereich von 60:40 bis 50:50 liegen.

Der Wassergehalt des in den Extruder eingesetzten Mehrstoffgemisches liegt in der Regel deutlich unter 50 Gew.-% - Gew.-% hier bezogen auf das Mehrstoffgemisch der nicht-wässrigen Mischungsbestandteile. Geeignete Wassergehalte liegen beispielsweise im Bereich von etwa 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 8 bis 25 Gew.-%. Besonders geeignet können Wassergehalte im Bereich von etwa 12 bis 20 Gew.-% sein.

Werden in den erfindungsgemäßen Stoffmischungen Calcium-liefernde Komponenten mitverwendet, dann werden diese vorzugsweise in solchen Mengen zur Verfügung gestellt, daß im Wasserglas ein Austausch von wenigstens 10% der vorliegenden Alkalimetallionen gegen Calciumionen möglich ist. Bevorzugt sind für diese Ausgestaltung größere Mengen der Calciumionen-liefernden Komponenten, so daß Austauschwerte des Alkalimetalls gegen Calcium im Bereich von wenigstens 35% und vorzugsweise von wenigstens 50% bevorzugt sind. Der zuletzt genannte Wert von 50% stellt den Halbaustausch des Alkaligehaltes gegen Calcium dar. Entsprechende Mischungsverhältnisse können insbesondere dann wichtig sein, wenn die weiterführende Verarbeitung des abreagierten Mischgutes die Reextrudierung und nachfolgende formgebende Verarbeitung in getrennten Arbeitsschritten vorsieht. In wichtigen Ausführungsformen werden allerdings die Calciumionen-liefernden Komponenten in Mengen eingesetzt, die den Austausch des Alkalimetalls gegen Calcium oberhalb 50% bis zu 100% sicherstellen. Wichtige Bereiche für Mischungsverhältnisse von Wasserglas und Calcium-liefernden Komponenten liegen damit im Bereich von 10 bis 100% und insbesondere im Bereich von 35 bis 85% des theoretisch möglichen Austauschvermögens.

Die Verarbeitung der Mehrstoffgemische unter gleichzeitiger in-situ-Bildung der wasserunlöslichen Silikate beziehungsweise Silikatsalze im Temperaturbereich von beispielsweise 60 bis 110°C erfordert in der Regel eine Verweildauer des Mehrstoffgemisches unter Reaktionsbedingungen bis zu 10 Minuten. Deutlich kürzere Reaktionszeiten z.B. solche im Bereich von etwa 1 bis 5 Minuten können ausreichend und bevorzugt sein. Im einzelnen

kann hier durch dem Fachmann bekanntes Wissen der Steuerung der Mischintensität einerseits und der Guttemperatur andererseits Einfluß auf das gewünschte Ausmaß des Reaktionsablaufes und der Gutvermischung genommen werden.

Abwandlung und weitere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Lehre

In einer Abwandlung verbindet die Erfindung die bisher dargestellte technische Lehre mit vorbekanntem Wissen aus dem Gebiet thermoplastisch verarbeitbarer Wertstoffe biologischen Ursprungs. In dieser Ausführungsform ist als zusätzliche Mischungskomponente im erfindungsgemäßen Wertstoffgemisch die Mitverwendung thermoplastifizierter Stärke - im nachfolgenden der Einfachheit halber mit "TPS" bezeichnet - vorgesehen. In dieser Ausführungsform erschließt sich die Möglichkeit, die biologische Abbaubarkeit der jeweiligen Stoffabmischungen einstellen zu können und/oder weitere wichtige Eigenschaften des Feststoffgemisches zu modifizieren. TPS wird bekanntlich als Naturprodukt von vielen Bakterien und Pilzen leicht abgebaut. Je größer der Anteil an TPS im erfindungsgemäßen Mehrstoffgemisch ist, desto schneller und leichter lässt sich entsprechend der jeweilige Blend abbauen. Auf den hier relevanten druckschriftlichen Stand der Technik sei im nachfolgenden nur kurz eingegangen:

Die Entwicklung der TPS als hochmolekulare Polymerverbindung natürlichen Ursprungs beruht auf der Erkenntnis, daß native Stärke zusammen mit beschränkten Mengen an Wasser und/oder weiteren Hilfsstoffen durch einen thermomechanischen Aufschluß zum thermoplastischen Material umgewandelt werden kann, dessen Verarbeitung in konventioneller Weise, z.B. durch Spritzgußverfahren, möglich ist. Der thermomechanische Aufschluß unter Einsatz erhöhter Temperaturen und Drucke ist dabei insbesondere in konventionellen Extrudern möglich, die dem formgebenden Verarbeitungsschritt vorgeschaltet sind. Aus dem umfangreichen Schrifttum sei hier verwiesen auf die Veröffentlichung R.F.T. Stepto et al. *Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water*, CHIMIA 41 (1987) Nr. 3, 76 - 81, sowie die dort zitierte Literatur. Geeignete niedermolekulare thermoplastifizierende Hilfsstoffe sind insbesondere niedere polyfunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin,

1,3-Butandiol, Di-glycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Di-methylsulfoxid, Di-methylformamid, Di-methylharnstoff, Di-methylacetamid und die entsprechenden Monomethylderivate.

Weiterführende Vorschläge des Standes der Technik beschäftigen sich mit dem Versuch, thermoplastifizierte Stärke der geschilderten Art mit synthetisch gewonnenen wasserfesten Polymerverbindungen so zu vereinigen, daß die hydrophile Polymerverbindung auf Stärkebasis erhöhte Beständigkeit gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln aufweist, gleichwohl aber substantielle Anteile des Werkstoffes - beziehungsweise der daraus hergestellten Formteile - durch die TPS gebildet werden. Aus der einschlägigen Literatur wird beispielsweise verwiesen auf die PCT-WO 90/01 043. Beschrieben ist hier die Beschichtung von hydrophilen Polymeren wie Stärke mit ausgewählten aliphatischen Polyester, die ihrerseits insbesondere durch Bakterien oder Pilze abbaubar sind.

Einen anderen Weg - mit allerdings gleicher Zielsetzung - beschreibt die EP-A 327 505. Geschildert sind hier die Polymermischmaterialien, die aus einer Schmelze von wasserhaltiger destrukturisierter Stärke und wenigstens einer im wesentlichen wasserunlöslichen synthetischen thermoplastischen Polymerverbindung gewonnen werden. Im einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen: Zunächst wird aus Stärke in unbehandelter oder vorbehandelter Form unter Zusatz von Hilfsstoffen durch Behandlung in einem Extruder bei erhöhten Temperaturen und den sich dabei einstellenden erhöhten Eigen-drucken TPS gewonnen und zu Granulaten aufgearbeitet. Diese Stärkegranulate werden dann in vorgegebenen Mischungsverhältnissen mit synthetischen Polymerverbindungen im Trockenzustand vermischt. Beispiele für solche thermoplastischen Polymere synthetischen Ursprungs sind unter anderem Ethylen-Vinylacetat-Copolymere. Die jeweiligen Polymergemische werden dann in konventioneller Weise auf einer Spritzgußvorrichtung bei erhöhten Temperaturen und Drucken zu Formteilen verarbeitet.

Gegenstand der DE-A 40 38 732 sind Werkstoffe und/oder Formteile auf Basis thermomechanisch aufgeschlossener Stärke in Abmischung mit synthetischen thermoplastischen Polymerverbindungen. Die Herstellung dieser polymermodifizierten Werkstoffe erfolgt derart, daß man native Stärke mit wäßrigen

Polymerdispersionen der synthetischen thermoplastischen Polymerverbindung und gewünschtenfalls weiteren niedermolekularen Plastifizierungsmitteln vermischt, die Mehrstoffmischung bei erhöhten Temperaturen und Drucken unter gleichzeitiger intensiver Vermischung und/oder Verknetung dem Stärkeaufschluß unter Bildung der TPS unterwirft und gewünschtenfalls das homogenisierte Polymergemisch formgebend verarbeitet. Der über die wäßrigen Dispersionen der synthetischen Polymerverbindungen eingetragene Wasseranteil ist integraler Bestandteil des Verfahrens, der im Aufschlußverfahren zum Stärkeaufschluß eingesetzt und wirksam wird. Geeignete, wenigstens weitgehend wasserunlösliche thermoplastische synthetische Polymerverbindungen sind gemäß diesem Vorschlag beispielsweise Emulsions-(co)-Polymerisate wie Polyvinylester, Poly(meth)acrylate und/oder entsprechende Copolymeren.

Die hier und im nachfolgenden dargestellte Abwandlung der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Lehre schließt an den hier zitierten Stand der Technik und insbesondere an die Lehre der DE-A 40 38 732 und der damit verwandten Offenbarung der DE-A 41 21 211 an und verwendet die dort offenbarten Elemente zum technischen Handeln mit den zuvor dargestellten erfindungsgemäßen Maßnahmen. Zum Zwecke der Erfindungsoffenbarung wird hiermit die Offenbarung der genannten Druckschriften DE-40 38 732 und DE-41 21 211 hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht.

In dieser Ausgestaltung erfaßt die erfindungsgemäße Lehre damit die Abwandlung des zuvor dargestellten Verfahrens zur Herstellung eines bei Raumtemperatur festen, bei erhöhten Temperaturen formgebend verarbeitbaren Mehrstoffgemisches auf Basis Polyvinylacetat in inniger Abmischung mit einem anorganischen, wenigstens anteilsweise wasserunlöslichen Füllstoff auf Silikatbasis derart, daß die Herstellung des Mehrstoffgemisches in Gegenwart von TPS als zusätzliche Mischungskomponente vorgenommen wird. Hierbei kann die TPS als getrennt vorgebildeter Wertstoff und/oder auch mittels in-situ-Bildung in das Mehrstoffgemisch eingearbeitet und bevorzugt wenigstens weitgehend homogen darin verteilt werden. TPS wird in dieser Ausführungsform in der Regel in Mengen bis zu etwa 50 Gew.-% - bezogen auf das fertige Mehrstoffgemisch - mitverwendet. Je größer die im

Einzelfall ausgewählten Anteile an TPS im Mehrstoffgemisch bemessen werden, um so stärker werden die Produkteigenschaften in ihrer Gesamtheit durch die charakteristischen Stoffparameter der TPS bestimmt oder wenigstens mitbestimmt. Es kann in diesem Sinne wünschenswert sein die Menge an TPS im Mehrstoffgemisch beispielsweise auf den Bereich von etwa 25 bis 40 Gew.-% einzuschränken. Gleichwohl ermöglicht gerade diese Ausgestaltung der Lehre der Erfindung auch hier eine substantielle Erhöhung der Wasserfestigkeit des thermoplastisch verformbaren Wertstoffgutes, das - bezüglich seiner organischen Komponenten - biologisch verträglich ist und den Anforderungen an biologische Abbaubarkeit entspricht.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen nähere Einzelheiten zu den unterschiedlichen Möglichkeiten der Verwirklichung dieser Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Lehre.

Beispiele

Zu den in den nachfolgenden Beispielen eingesetzten Chemikalien und ihrer Identifizierung im Rahmen der Lehre dieser Beispiele gilt das Folgende:

Polyvinylacetat wird in zwei unterschiedlichen Formen eingesetzt, einerseits als wässrige Dispersion verdünnt auf einen Wasseranteil von 50 Gew.-%, zum anderen in der Form eines festen Polyvinylacetatpulvers. Im einzelnen gilt hier: Als wässrige Dispersion wird das unter der Handelsbezeichnung "Normalit 4239" der Firma Cordes GmbH/Neesen vertriebene Produkt verwendet, welches unter Zusatz von 10 Gew.-% Wasser verdünnt worden ist um eine Dispersion zu erhalten, die mit einer Zahnradpumpe gefördert werden kann. Als festes Polyvinylacetatpulver wird das Handelsprodukt "Vinapas D50R" der Wacker Chemie eingesetzt. Die jeweils gewünschte Erhöhung des Polyvinylacetatanteiles im Blend kann nicht alleine durch die wässrige Dispersion erreicht werden, da dadurch eine zu große Wassermenge in den Extruder gelangt, die nicht vollständig unter Vakuum abgezogen werden kann und damit die Qualität des Blends verschlechtert, wenn sie im Blend verbleibt. Andererseits ist es auch nicht möglich, ausschließlich das Polyvinylacetatpulver zu verwenden, da für die im Extruder ablaufende Reaktion und den Aufschluß des Wasserglases die Gegenwart hinreichender Mengen an Wasser unbedingt erforderlich ist. Das Wasserglas wird in den Beispielen nicht als wässrige Lösung sondern als trockenes Pulver eingesetzt. Das hier verwendete Produkt ist das von der Anmelderin unter der Handelsbezeichnung "Portil A" vertriebene Material mit dem Modul (SiO_2/Na_2O) von 2.

Werden Calciumverbindungen, insbesondere Calciumsalze mitverwendet, so werden sie in der Regel zur Einspeisung in den Extruder unter das Portil A gemischt. Das entsprechende Chlorid $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ist zu hygroskopisch, um als Feststoff dosiert zu werden. Es wird der Polyvinylacetatdispersion zugegeben und so über die Flüssigdosierung in den Extruder dosiert.

Beispiel 1

Die Herstellung des Blends erfolgt in einem gleichläufigen Zwei-schneckenextruder Continua C 37 der Firma Werner und Pfleiderer. Der Schneckendurchmesser beträgt 37 mm, die Länge 26 D, das Drehmoment je Welle 90 Nm und die Antriebsleistung 9,5 kW. In die nicht beheizte Ein-zugszone werden die festen und flüssigen Komponenten ungemischt an ver-schiedenen Stellen zudosiert. Zunächst erfolgt die Dosierung der Fest-stoffe. Das feste pulverförmige Gemisch aus Wasserglas und Calcium-verbindung wird über eine Schenkdosierwaage, die es ermöglicht, unabhängig von den Korngrößen und der Füllhöhe in der Dosiereinrichtung konstante Massen zu dosieren, in den Extruder gegeben. Das gegebenenfalls mitver-wendete pulverförmige Polyvinylacetat wird an gleicher Stelle über eine zuvor geeichte K-Tron Dosierschnecke zugegeben. Direkt dahinter wird über ein Ventil die flüssige Dispersion des Polyvinylacetats von oben in den Extruder gegeben. Die Flüssigdosierung erfolgt ebenfalls über die Schenkdosiereinrichtung, die eine Zahnradpumpe regelt, um auch bei wechselndem Gegendruck eine konstante Flüssigdosierung zu erreichen. Die anschließende Mischstrecke sorgt für eine homogene Durchmischung der festen und flüs-sigen Phase(n). Um parallel eine Aufheizung der Mischung zu erzielen, wird der Extruder auf der Länge 5 D bis 12 D extern beheizt. Die Temperatur des Heizmediums beträgt in diesem Abschnitt 60°C. In der zweiten Hälfte des Extruders findet hauptsächlich die Reaktion der Komponenten statt, zusam-men mit der Durchmischung des in geschmolzener Form vorliegenden Poly-vinylacetats und des beziehungsweise der Silikat(e). Der Energieeintrag erfolgt sowohl durch die externe Heizung als auch durch die intensive mechanische Bearbeitung durch Knetelemente. Auf der Länge 13 D bis 25 D beträgt die Heizmediumtemperatur 110°C. In diesem Bereich ist es auch heiß genug, das im Blend vorhandene Wasser zu verdampfen, das dann über einen Stutzen mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgesaugt wird. Das thermoplastische Material wird durch eine Lochscheibe mit einer Führungslänge von 5 mm, einer Breite von 50 mm und einer Höhe von 0,5 mm ausgetragen. Das Material fällt in Form von langen flexiblen Bändern an, die beim Abkühlen aus-härten.

Die am Extruder einzustellenden Verfahrensparameter, die sich daraus ergebende Meßgrößen und die Rohstoffzusammensetzung sind aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Extruder:	W&P C37 (26D)
Durchsatz:	7,5 kg/h
Rohstoffzusammensetzung:	Portil A. 2,76 kg/h CaCO ₃ 0,74 kg/h wäBrige Polyvinylacetat- dispersion (50%) 2,00 kg/h festes Polyvinylacetat- pulver 2,00 kg/h
Blendzusammensetzung:	Silikatanteil: 42,5% Polyvinylacetatanteil 46,2% Stöchiometrischer Ersatz Na durch Ca: 0,5
Heizmediumtemperatur:	1. Hälfte: 60°C 2. Hälfte: 110°C
Austrittstemperatur:	104°C
Vakuum:	0,5 bar
Drehzahl:	50 UpM
Drehmoment:	82%
Verweilzeit:	1 bis 5 min.
Aussehen:	weißes Band mit leicht rauher Oberfläche, hart und wenig flexibel
Wasserresistenz:	sehr gut

Beispiel 2

Analog den Angaben des Beispiels 1 werden erfindungsgemäße Stoffmischungen nur auf Basis von Polyvinylacetat und Wasserglas hergestellt. Der Massengehalt von PVAc wird dabei in den in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßten Beispielen 2 a bis 2 c im Bereich zwischen etwa 20 und 50 Gew.-% ansteigend modifiziert.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Massenströme in kg/h angegeben. Ge- nannt sind dabei die Massenströme der Feststoffdosierung. Die PVAc- Dosierung ist unterteilt in den Massenstrom der Flüssigdosierung - PVAc (fl.) - und den Massenstrom des PVAc-Pulvers - PVAc (s). Dieser als Fest- stoffkomponente zugefügte PVAc-Pulveranteil wird nicht über die Schenck Microcont Dosiereinheit zugegeben, sondern über eine zuvor kalibrierte K-Tron-Schnecke.

In der nachfolgenden Tabelle werden in den nächsten Spalten Angaben zur errechneten Zusammensetzung des Blends gemacht, wobei von der Vorausset- zung ausgegangen ist, daß sämtliches in der Dispersion enthaltenes Wasser über die Evakuierung abgezogen wird.

In den letzten Spalten der Tabelle werden die Eigenschaften der Blends dargestellt. Zunächst wird die Beschaffenheit des Bandes beim Austritt des Extruders charakterisiert, was mit der Extrudierbarkeit gleichbedeutend ist. Dabei kann die Qualität zwischen ++ (sehr gut) und -- (sehr schlecht) variieren. Schließlich wird das Verhalten der Blends in Wasser be- schrieben. Zahlenmäßig quantifiziert sind dabei die Parameter "L" und "V". Die Definition zu V gibt den prozentualen Anteil an PVAc an, der während der Reaktion im Extruder verseift ist. Für diese Untersuchung wird der jeweilige Blend gemahlen, gegebenenfalls vorliegendes Carbonat mit Säure entfernt und daraufhin neutralisiert. Zusammen mit 10 ml einer definierten Lösung aus Diethylenglycol und KOH wird dann für eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht, um eine vollständige Verseifung zu erreichen. Nach dem Abkühlen wird mit 0,5 N HCl zurücktitriert und aus der verbrauchten Menge HCl der Verseifungsgrad bestimmt, d.h. der Anteil an PVAc, der während der Reaktion im Extruder verseift ist.

In der mit "L" überschriebenen Spalte finden sich Angaben zur Wasserun- löslichkeit des jeweiligen Blends. Zur Bestimmung dieses Parameters wird ein mengenmäßig identifiziertes Stück des jeweiligen Blends 7 h in 70°C heißem Wasser gelagert und anschließend die Masse des Rückstandes be- stimmt. Die in der Tabelle unter L angegebene Prozentzahl gibt den jeweils wasserunlöslichen Anteil an.

Tabelle 1

Bei- spiel	Portil A	Massenströme in kg/h		Zusammensetzung des Blends		Eigenschaften des Blends		
		PVAc (fl.)	PVAc (s)	Massen% PVAc	PVAc/Portil A(Mol)	beim Austrag	V %	L %
2 a	3,55	2,0	-	22,0	30%	-	83,9	23,7
2 b	3,21	2,0	1,0	38,4	68%	-	77,6	52,8
2 c	3,21	2,0	2,0	48,3	100%	-	92,0	72,2

V: Prozentualer Anteil an PVAc, der verseift ist

L: Prozentualer Anteil, der sich nicht in Wasser löst (7 h, 70°C)

Die Angaben der Tabelle zeigen, daß mit zunehmendem Massenanteil von PVAc die Wasserbeständigkeit des Blends besser wird.

In einem weiteren Beispiel (2 d) wird die Heizmitteltemperatur auf 150°C hochgesetzt, so daß der austretende Blend eine Temperatur von 134°C besitzt. Der Verseifungsgrad beträgt hier 1. Hier ist zu beobachten, daß erhöhte Temperatur die Wasserunlöslichkeit positiv beeinflußt - vergleiche Versuch 2 c gegen Versuch 2 d.

Tabelle 2

Bei- spiel	Portil A	Massenströme in kg/h		Zusammensetzung des Blends		Eigenschaften des Blends		
		PVAc (fl.)	PVAc (s)	Massen% PVAc	PVAc/Portil A(Mol)	beim Austrag	V %	L %
2 d	3,55	2,0	2,0	45,8	90,3	-	100	75,6

Beispiel 3

Die in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefassten Beispiele 3 a bis 3 e modifizieren den Ansatz durch Mitverwendung von CaCO₃, um auf diese Weise zusätzlich die Wasserfestigkeit zu verbessern - Austausch der Na-Ionen des Silikates durch Ca-Ionen. Die nachfolgende Tabelle 3 enthält dabei für jeden Ansatz auch Angaben zum stöchiometrischen Austauschgrad Ca/2 Na.

Die Herstellung der jeweiligen Blends erfolgt gemäß den Angaben der Beispiele 2 a bis 2 c.

Tabelle 3

Massenströme in kg/h
Zusammensetzung
des Blends

Beispiel Nr.	Port 11 A	CaCO_3	PVAC (f1.)	PVAC(s)	Massen-% PVAC	PVAC/Por- teil A (Mol)	Ca/2 Na	beim Austrag	V %	L %
3 a	3,38	0,91	2,0	-	18,9%	31,6%	0,5	+	64,4	56,2
3 b	2,76	0,74	2,0	2,0	46,1%	116,2%	0,5	++	64,5	85,1
3 c	2,28	1,22	2,0	1,0	36,4%	93,8%	1,0	-	78,3	78,1
3 d	2,76	0,75	2,0	2,0	45,8%	116,1%	0,5		99,7	80,0
3 e	2,76	0,75	2,0	2,0	45,8%	116,1%	0,5		98,7	81,5
									...	

Das Beispiel 3 a mit ca. 19% PVAc und halbstöchiometrischem Einsatz von CaCO₃ erweist sich als gerade noch extrudierbar. Ein höherer Massenanteil an PVAc, wie in Beispiel 3 b, verbessert sowohl die Extrudierbarkeit als auch die Wasserunlöslichkeit.

Die Verwendung von stöchiometrischen CaCO₃-Mengen - Versuch 3 c - ergibt gegenüber dem halbstöchiometrischen Einsatz gemäß Versuch 3 b keine Verbesserung der Wasserfestigkeit. Der Versuch 3 d arbeitet mit einer Produktauslaßtemperatur von 119°C, der Versuch 3 e mit einer Produktauslaßtemperatur von 134°C.

Beispiel 4

In dem nachfolgenden Versuch werden die Na-Ionen des Wasserglases quantitativ stöchiometrisch durch Ca-Ionen mittels Einsatz von Ca(OH)₂ ausgetauscht. Die Produktaustrittstemperatur am Extruder beträgt 104°C. Die nachfolgenden Tabelle 4 faßt die Arbeitsbedingungen zusammen.

Tabelle 4

Massenströme in kg/h		Zusammensetzung des Blends		Eigenschaften des Blends			
Beispiel Nr.	Porti 1 A	Ca(OH) ₂	PVAc (f1.)	PVAc(s)	Massen% PVAc	PVAc/Por- teil A (Mol)	Ca/2 Na Austrag
4 a	2,15	0,85	2,0	1,0	40,0%	99,4	1,0 ++ +

Beispiel 5

In den Ansätzen der Beispiele 5 a und 5 b werden Abmischungen von PVAc, Wasserglas (Portil A) und Calciumsulfat (CaSO_4) der gemeinsamen Verarbeitung im Sinne der vorherigen Beispiele unterworfen.

Die Produkte nach diesen Beispielen 5 a und 5 b besitzen einen hohen PVAc-Anteil. Sie lassen sich gut extrudieren und weisen gute Wasserresistenz auf. Die Stoffansätze, die Zusammensetzung des jeweiligen Blends und die Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis des Austausches Natrium gegen Calcium sind in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Bei- spiel	Portil A	CaSO_4	Massenströme in kg/h		Zusammensetzung des Blends		
			PVAc (fl.)	PVAc (s)	Massen-% PVAc	PVAc/ Portil A (Mol)	Ca/2 Na
5 a	2,00	0,82	2,0	2,0	51,7	159,2%	0,50
5 b	2,00	1,60	2,0	2,0	45,5	159,2%	1,00

Beispiel 6

Im nachfolgenden werden Wertstoffgemische im Sinne der Erfindung und ihre Herstellung beschrieben, die durch Mitverwendung von thermoplastischer Stärke (TPS) modifiziert sind. Im einzelnen gilt dabei folgendes:

In den ersten 4 Beispielen - Beispiel 6 a bis 6 d - wird dabei eine in einer getrennten Arbeitsstufe hergestellte thermoplastische Stärke "TPS 2018" mitverwendet, die gemäß den Arbeitsangaben der DE-40 38 732 aus den folgenden Komponenten durch Coextrusion hergestellt worden war:

Kartoffelstärke	3 kg
Normalit 4239 (Fa. Cordes, Neesen)	2 kg

Glycerin 1 kg

Zu den Verfahrensbedingungen der Herstellung einer solchen TPS im einzelnen wird auf die zitierte Veröffentlichung der DE-40 38 732 verwiesen.

Zur Herstellung der TPS-haltigen Blends im Sinne der Erfindung wird dabei in den nachfolgenden Beispielen 6 a bis 6 d von dem erfindungsgemäßen Produkt gemäß Beispiel 3 b ausgegangen und dieses Material in wechselnden Abmischungsverhältnissen mit der TPS 2018 im Extruder vermischt. Die jeweiligen Mischungsverhältnisse, die Arbeitsbedingungen im Extruder und der Stärkeanteil im Gemisch ist in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Bei- spiel	TPS 2018	Masse nach Beis.3b	T-Heiz 1.	T-Heiz 2.	Dreh- moment	Drehzahl	T-Aus	Stärke- anteil im Gemisch
6 a	1 kg/h	5 kg/h	70°C	110°C	56%	100 Up	114°C	8,3%
6 b	2 kg/h	4 kg/h	70°C	110°C	52%	100 Up	119°C	16,6%
6 c	4 kg/h	2 kg/h	70°C	110°C	56%	100 Up	117°C	33,3%
6 d	5 kg/h	1 kg/h	70°C	110°C	58%	100 Up	120°C	42%

Zu dieser Versuchsreihe mit steigenden Stärkeanteilen im Gemisch gilt im einzelnen das Folgende:

Mit zunehmendem Anteil an TPS wird das jeweilige Blend weicher und flexibler, gleichzeitig wird die Braunfärbung intensiver.

Zusätzlich zu den Mischungsverhältnissen der Beispiele 6 a bis 6 d gemäß Tabelle 6 wird ein weiterer Ansatz mit einem Mischungsverhältnis von 3 kg/h TPS 2018 und 3 kg/h des Produktes nach Beispiel 3 b unter den im nachfolgenden angegebenen Arbeitsbedingungen im Extruder verarbeitet. Für alle Versuche gilt damit, daß der Gesamtdurchsatz des Stoffgemisches sich jeweils zu 6 kg/h ergänzt, während der Anteil an TPS von 1 kg/h bis auf 5

kg/h angehoben und gleichzeitig der Anteil des Mischgutes nach Beispiel 3 b von ursprünglich 5 kg/h auf 1 kg/h gesenkt wird.

Für die Arbeitsbedingungen dieser Abmischungen im Extruder gilt im einzelnen - dargestellt an der Rohstoffzusammensetzung TPS 2018/Produkt nach Beispiel 3 d im Massenverhältnis 1 : 1:

Extrudatherstellung nach Beispiel 6:

Extruder:	W&P C37 (26D)		
Durchsatz:	6 kg/h		
Rohstoffzusammensetzung:	TPS 2018	3 kg/h	(50%)
	Prod. nach Bsp. 3 b	3 kg/h	(50%)
Heizmediumtemperatur:	1. Hälfte:	70°C	
	2. Hälfte:	120°C	
Austrittstemperatur:	119°C		
Vakuum:	0,9 bar		
Drehzahl:	100 UpM		
Drehmoment:	52%		
Verweilzeit:	1 bis 5 min.		
Aussehen:	braunes Band mit leicht rauher Oberfläche, flexibel		
Wasserresistenz:	sehr gut		

Während die bisher geschilderten Ansätze dieses Beispiels 6 das Endprodukt jeweils aus den vorgefertigten Blends

- a) dem Polyvinylacetat/Wasserglas-Blend
- und
- b) dem TPS-Blend

herstellt, beschreiben die nachfolgenden Angaben des Beispiels 6 e die Ausführungsform, in der die TPS nicht als vorgefertigtes Material zugefügt, sondern im erfindungsgemäßen Verfahren mittels in-situ-Bildung gewonnen und in das Gesamtgemisch eingearbeitet wird.

Es wird dabei mit einem Abmischungsverhältnis TPS/Produkt nach Beispiel 3 b von 1 : 1 - jeweils 3 kg/h - im Massenstrom gearbeitet. Dabei werden aber alle Ausgangsstoffe - also auch das jeweilige Einsatzmaterial zur Ausbildung der TPS - direkt in den Extruder dosiert. Das auf diese Weise gewonnene Extrudat ist in seinen Stoffeigenschaften praktisch identisch mit dem Extrudat, das beim Einarbeiten einer getrennt vorgebildeten TPS in die erfindungsgemäßen Mehrstoffgemische gewonnen wird.

Im einzelnen gelten zur Durchführung dieser Verfahrensvariante die folgenden Verfahrensangaben und Maßzahlen:

Extrudatherstellung nach Beispiel 6 e:

Extruder:	W&P C37 (26D)	
Durchsatz:	6 kg/h	
Rohstoffzusammensetzung:	Portil A	1,134 kg
	CaCO ₃	0,304 kg
	Vinapas D50R	0,822 kg
	Stärke	1,5 kg
	Normalit 4239	1,74 kg
	Glycerin	0,5 kg
Dosierung:	2,24 kg/h (flüssig)	
	3,76 kg/h (fest)	
Heizmediumtemperatur:	1. Hälfte:	70°C
	2. Hälfte:	120°C
Austrittstemperatur:	112°C	
Vakuum:	0,9 bar	
Drehzahl:	50 UpM oder 100 UpM	
Drehmoment:	48%	
Verweilzeit:	1 bis 5 min.	
Aussehen:	braunes Band mit leicht rauher Oberfläche, flexibel	
Wasserresistenz:	sehr gut	

A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines bei Raumtemperatur festen, bei erhöhten Temperaturen formgebend verarbeitbaren Mehrstoffgemisches auf Basis Polyvinylacetat, das auch anteilsweise Vinylalkohol-Bausteine im Polymermolekül enthalten kann und in inniger Abmischung mit einem anorganischen, wenigstens anteilsweise wasserunlöslichen Füllstoff beziehungsweise Füllstoffgemisch vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Gewinnung eines Mehrstoffgemisches erhöhter Wasserfestigkeit ein beschränkte Mengen an Wasser enthaltendes Gemisch von Polyvinylacetat und wenigstens anteilsweise wasserlöslichem Alkalisilikat (Wasserglas) - gewünschtenfalls unter Zusatz von Calciumionenliefernden Verbindungen - bei erhöhter Temperatur und unter Einwirkung starker Scherkräfte innig vermischt, dabei wasserlösliches Alkalisilikat in wasserunlösliche Silikate beziehungsweise Calcium-Silikate umwandelt und die wäßrige Phase gewünschtenfalls wenigstens anteilig aus dem Mehrstoffgemisch abzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einsatzstoffe durch Behandlung in einem beheizten Extruder innig vermischt und dabei zur Abreaktion unter Bildung der wasserunlöslichen Silikatverbindungen bringt, nicht gebundenes Wasser - bevorzugt schon aus dem Extruder - abzieht und das Extrudat zum bei Raumtemperatur festen Mehrstoffgemisch abkühlt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die als Hilfsflüssigkeit benötigte wäßrige Phase in Form einer wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersion beziehungsweise -Emulsion einbringt, während die weiteren Mischungs- beziehungsweise Reaktionskomponenten als - bevorzugt feinteiliges - Feststoffgut eingetragen werden.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auch ein Anteil des Polyvinylacetats als Feststoffgut in den Mischprozeß eingebracht wird.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Calciumionen in Form anorganischer Salze, als Calciumoxid und/oder als Calciumhydroxid in das Mischverfahren eingegeben werden.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliches Natriumsilikat als Wasserglas eingesetzt wird, wobei entsprechende Wassergläser mit Modulwerten (Molverhältnis $SiO_2:Na_2O$) im Bereich von 0,8 bis 4, vorzugsweise von 1,5 bis 3,0 und insbesondere von 1,7 bis 2,5, bevorzugt sind.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungsverhältnisse des Polyvinylacetats zum Wasserglas (Gewichtsanteile auf Feststoff bezogen) im Bereich von 70:30 bis 40:60, vorzugsweise im Bereich von 60:40 bis 50:50 eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Mehrstoffgemische der angegebenen Art mit einem Wassergehalt im Bereich von 8 bis 25 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 12 bis 20 Gew.-% in das Verfahren eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls mitverwendete Calciumverbindungen in solchen Mengen mitverwendet werden, daß bei der in-situ ablaufenden Abreaktion des Wasserglases mit den Calciumverbindungen ein Austausch der Alkali-metallionen gegen Calciumionen im Bereich von 10 bis 100%, insbesondere im Bereich von 35 bis 85%, stattfindet.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitung des Einsatzgemisches unter in-situ-Bildung wasserunlöslicher Silikate im Temperaturbereich von 60 bis 110°C bei Verweilzeiten des Mehrstoffgemisches im Bereich der erhöhten Temperaturen bis zu 10 Minuten, vorzugsweise für den Zeitraum von etwa 1 bis 5 Minuten, erfolgt.
11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrudate im unmittelbaren Anschluß an ihre Gewinnung formgebend

verarbeitet und/oder in Form eines reextrudierbaren Feststoffgutes gewonnen werden, das zum Beispiel in Granulatform ausgebildet und in einem getrennten Arbeitsschritt formgebend verarbeitbar ist.

12. Verwendung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 11 zur Gewinnung von biologisch verträglichen und bezüglich ihres organischen Anteils abbaubaren Formkörpern erhöhter Wasserfestigkeit.
13. Biologisch verträgliche und anteilsweise durch biologische Prozesse abbaubare Formkörper erhöhter Wasserfestigkeit, hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11.
14. Abwandlung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Mehrstoffgemisches erhöhter Wasserfestigkeit in Gegenwart von thermoplastischer Stärke (TPS) als zusätzliche Mischungskomponente vorgenommen wird, wobei die TPS als getrennt vorgebildeter Wertstoff und/oder mittels in-situ-Bildung in das Mehrstoffgemisch eingearbeitet und bevorzugt wenigstens weitgehend homogen darin verteilt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die TPS in Mengen bis etwa 50 Gew.-% - bezogen auf fertiges Mehrstoffgemisch - mitverwendet wird.
16. Verfahren nach Ansprüchen 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß bei der in-situ-Bildung der TPS zusätzlich niedermolekulare Plastifizierungsmittel für die Stärke, bevorzugt niedere mehrfunktionelle Alkohole und/oder deren Ether in das Mehrstoffgemisch eingearbeitet werden, deren Menge insbesondere im Bereich bis etwa 50 Gew.-%, z.B. 25 bis 40 Gew.-%, - Gew.-% hier bezogen auf Trockenstärke - betragen kann.
17. Biologisch verträgliches Verbundmaterial und daraus hergestellte Formkörper mit einem Gehalt an TPS und erhöhter Wasserfestigkeit hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 14 bis 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: xnal Application No
PCT/EP 96/02110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K3/34 C08L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9517 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 95-126211 XP002012050 & JP,A,07 048 457 (SHOKUBUTSU KAGAKU KENKYUSHO KK) , 21 February 1995 see abstract ---</p>	1-3
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8212 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 82-23209E XP002012051 & JP,A,57 028 156 (MITANI J) , 15 February 1982 see abstract ---</p>	1-3

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'B' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

29 August 1996

Date of mailing of the international search report

16.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 51 651 epo nl.
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP 96/02110

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 041 000 (FARCNIK) 9 August 1977 see column 2, line 38 - line 49 see column 3, line 9 - line 14; example I see claims 1-6 ---	1,6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9108 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 91-056137 XP002012052 & SU,A,1 551 689 (KIEV ENG CONS INST) , 23 March 1990 see abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 96/02110

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4041000	09-08-77	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen
PCT/EP 96/02110

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K3/34 C08L31/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Rechercherter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9517 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 95-126211 XP002012050 & JP,A,07 048 457 (SHOKUBUTSU KAGAKU KENKYUSHO KK) , 21.Februar 1995 siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1-3
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8212 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 82-23209E XP002012051 & JP,A,57 028 156 (MITANI J) , 15.Februar 1982 siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1-3

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist
- *' B' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29.August 1996

Abschiedatum des internationalen Rechercheberichts

16.09.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentdienst 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Rechercheur

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02110**C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 041 000 (FARCNIK) 9.August 1977 siehe Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 49 siehe Spalte 3, Zeile 9 - Zeile 14; Beispiel I siehe Ansprüche 1-6 ----	1,6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9108 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 91-056137 XP002012052 & SU,A,1 551 689 (KIEV ENG CONS INST) , 23.März 1990 siehe Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02110

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4041000	09-08-77	KEINE	-----